Postverlagsort Berlin

FRESENIUS' ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

153. BAND, 3. HEFT

MIT 8 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 29. SEPTEMBER 1956)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1956

Z. anal.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „**Zeitschrift für analytische Chemie**" erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28/30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 153 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen

Seite

Nilsson, G., Über eine neue Farbreaktion des Oxaldihydrazids 161

Řehák, B., und **M. Malínek**, Beitrag zur Trennung von Wolfram und Vanadium 166

Sen, B., Spectrophotometric Determination of Fluoride. A Comparative Study and a Suggestion for evaluating Photometric Data. With 4 figures in the text 168

West, Ph. W., and **B. Sen**, Spectrophotometric Determination of Traces of Formaldehyde. With 3 figures in the text 177

Neu, R., Über die Verwendung stabiler Diazoniumsalze als Reagentien zur Unterscheidung von Flavonen und ihren Glucosiden 183

Venugopalan, M., Determination of Uranium as Uranyl Iodate 187

Deckert, W., Eine Methode zur Bestimmung sehr geringer Mengen Ozon . . 189

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Inst. för Byggnadsteknik, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm (Schweden)

Über eine neue Farbreaktion des Oxaldihydrazids

Von

GUSTAV NILSSON

(Eingegangen am 28. Mai 1956)

Die vom Verfasser entdeckte und kurz erwähnte Farbreaktion von Kupfersalzen mit gewissen Hydrazonen des Oxaldihydrazids ist später von WETLESEN u. GRAN als eine quantitative Kupferbestimmungsmethode ausgearbeitet worden[3, 6]. Es handelt sich bei dieser Reaktion um eine Farbbildung von Kupfersalzen mit definierten Derivaten des Oxaldihydrazids.

Schon vor meiner ersten Publikation habe ich indessen eine andere Farbreaktion gefunden, die sich zwischen Kupfersalzen, Ammoniak, Oxaldihydrazid und einigen aliphatischen Aldehyden abspielt. Bis jetzt war es aber nicht möglich, etwas Näheres über den Reaktionsmechanismus zu erfahren. Da jedoch die Reaktion als ein sehr empfindlicher Nachweis für Kupfer verwendet werden kann, verdient sie eine nähere Beschreibung. GRAN[1] hat die Methode für quantitative Kupferbestimmungen ausgearbeitet, worüber an anderem Ort berichtet wurde.

Die neue Reaktion unterscheidet sich von den früher beschriebenen in verschiedener Hinsicht. 1. Sie gelingt nur mit einer sehr begrenzten Anzahl von Aldehyden. 2. Sie erfordert einen Überschuß von Aldehyd. 3. Die Färbung ist nicht rein blau, sondern mehr oder weniger violett (beim Formaldehyd violettblau). 4. Die Beständigkeit der Färbung scheint größer zu sein als bei der früher beschriebenen Reaktion; vor allem ist die p_H-Empfindlichkeit kleiner.

Die Reaktion wurde zunächst nur mit Formaldehyd und Acetaldehyd ausgeführt, später aber zeigte es sich, daß auch Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, n-Valeraldehyd, i-Valeraldehyd, n-Heptaldehyd (Önantaldehyd) und n-Octaldehyd (Caprylaldehyd) die Reaktion geben. Mit Ketonen und aromatischen Aldehyden konnte sie bis jetzt nicht ausgeführt werden. Auch mit hydroaromatischen Aldehyden, z. B. Hydrozimtaldehyd, gelingt sie nicht. Es ist auch interessant, daß i-Butyraldehyd und 2-Äthyl-butyraldehyd ganz versagen. Wie ich schon früher erwähnt habe[3], sind die Kupferreaktionen der Oxaldihydrazone sehr vom Bau des Kohlenstoffgerüstes der Carbonylverbindungen abhängig. Ob hier wieder ein solcher Effekt vorliegt oder ob eine etwaige Verunreinigung des Aldehyds (z. B. Stabilisator) hindernd wirkt, ist bis jetzt nicht ermittelt worden. Besondere Versuche sind aber so zu deuten, als

liege ein wirklicher Struktureffekt vor. Man beachte, daß in allen verwendbaren Aldehyden die Atomgruppierung $—CH_2 \cdot CHO$ vorliegt und daß in den nicht verwendbaren aliphatischen die Kette schon am zweiten Kohlenstoffatom verzweigt ist.

Am leichtesten gelingt die Reaktion mit Acetaldehyd; bei den höheren Aldehyden ist die begrenzte Wasserlöslichkeit ein Nachteil, und man bekommt da oft zuerst die für die isolierbaren Hydrazone charakteristische Blaufärbung, die dann beim Schütteln mit überschüssigem Aldehyd allmählich violett wird. Wenn man Propionaldehyd benutzt und mit i-Amylalkohol ausschüttelt, bemerkt man, daß ein kleiner Teil der Violettfärbung in die organische Phase übergeht. Bei Verwendung von n-Butyraldehyd kann man schon den größten Teil der Violettfärbung mit Butyl- oder Amylalkohol ausschütteln. Das gleiche gilt für farbgebende Aldehyde mit längeren Kohlenstoffketten. Es ist aber noch nicht ermittelt worden, ob man auf diese Weise Kupfer quantitativ extrahieren und bestimmen kann. Leider scheint die Reaktion beim Verwenden von höheren Aldehyden etwas träge zu sein.

Wie schon gesagt, ist die neue violette Kupferverbindung beständiger als die blaue Färbung durch die Hydrazonreagentien. Sogar Kaliumcyanid, Thiocarbamide, Natriumsulfit zerstören sie nicht augenblicklich. Es ist weiter bemerkenswert, daß die Violettfärbung, z. B. bei der Benutzung von Acetaldehyd, weit weniger von gewissen Niederschlägen adsorbiert wird als die von dem Cyclohexanonreagens* herrührende Blaufärbung. Da die Empfindlichkeit der neuen Reaktion eher größer ist als die der früher beschriebenen und die Violettfärbung nach jetzigen Erfahrungen für Kupfer spezifisch ist, scheint die neue Methode geeignet zu sein, die früher beschriebene zu ersetzen. Allerdings sollte man es nicht unterlassen, die zum Teil ziemlich komplizierten Reaktionen des Oxaldihydrazids mit mehreren Schwermetallen zu berücksichtigen (nur zum Teil veröffentlicht: vgl. [2, 4, 5]).

Alle Versuche, die gemacht worden sind, um Ammoniak durch verschiedene Amine zu ersetzen, haben keine ermutigenden Ergebnisse geliefert und werden daher nicht weiter besprochen.

Weil ein Überschuß von Aldehyd für die Reaktion erforderlich ist, kann man kleine Aldehydmengen damit nicht nachweisen. Dagegen hat man die Möglichkeit, kleine Mengen von Oxaldihydrazid nachzuweisen. Carbohydrazid, Semicarbazid, Semioxamazid, Malondihydrazid, Weinsäuredihydrazid und Benzhydrazid geben mit Kupfersalzen Farbreaktionen von weit geringerer Empfindlichkeit. Da Oxaldihydrazid sehr leicht aus Oxalester und Hydrazinhydrat entsteht, könnte man natürlich

* Für die als Kupferreagens benutzte Verbindung Bis-Cyclohexanonoxalyldihydrazon möchte ich den Namen „Kuprazon I" vorschlagen.

auch daran denken, die Reaktion für den Nachweis von Oxalester oder Hydrazinhydrat zu verwenden. Diesbezügliche Versuche sind indessen noch nicht angestellt worden.

Bei der Ausführung der Farbreaktionen können Mischungsverhältnisse und Konzentrationen innerhalb ziemlich weiter Grenzen variieren, ohne daß die Reaktion versagt. Einige Bedingungen müssen jedoch eingehalten werden. So z. B. darf die Konzentration des Hydrazids nicht zu groß sein, weil dann Hydrazone ausfallen können. Ferner müssen gewisse Stoffe, die die Reaktion ungünstig beeinflussen, abwesend sein. Cyanide und Sulfite verhindern die Reaktion, Rhodanide, Thiosulfate, Tartrate, Pyrophosphate, Citrate sind ungünstig, wenigstens in der Weise, daß sie die Entwicklung der Färbung verlangsamen. Harnstoff und Mannit stören anscheinend nicht, Glucose gibt eine störende Gelbfärbung

Der Nachweis von Kupfer mit dem hier zu beschreibenden Ausschüttelverfahren gelingt noch sehr gut mit einer Lösung, die 0,1 mg Cu im Liter enthält.

Da mir leider kein Colorimeter zur Verfügung steht, sind die hier angeführten Angaben nur als eine Orientierung zu betrachten, die den Zweck hat, den Charakter der Reaktionen bekanntzumachen und deren Möglichkeiten zu erwähnen.

Experimenteller Teil

Nachweis von Kupfer

I. Acetaldehyd als Reaktionskomponente

Beim Verwenden von Acetaldehyd muß man vor allem beachten, daß er mit Ammoniak in zu großer Konzentration nicht gemischt werden darf, weil dann die Wärmeentwicklung zu groß wird und Braunfärbung eintritt. Darum wendet man zweckmäßig verdünnten Acetaldehyd an. Nur beim Arbeiten mit ganz verdünnten Kupferlösungen (z. B. bei der Untersuchung von unreinem dest. Wasser) und kräftigem Schütteln beim Zusatz des Aldehyds kann dieser unverdünnt benutzt werden.

Für quantitative Kupferbestimmungen hat Gran[1] ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem man ziemlich viel Reagens benutzt. Um Kupfer in destilliertem Wasser nachzuweisen, benutzte ich folgendes Verfahren:

50 ml des zu untersuchenden Wassers (mit weniger als 0,5 mg Cu/l) werden nacheinander mit 1—2 ml gesättigter Lösung von Oxaldihydrazid[4], 1,5 ml konz. Ammoniaklösung und 3—5 ml konz. Acetaldehyd gemischt, besonders vor und nach der Zugabe des Aldehyds wird kräftig geschüttelt. Die Violettfärbung erreicht ihre volle Stärke nicht momentan, sondern sie entwickelt sich allmählich. Sie ist aber sehr beständig und kann monatelang bestehen bleiben. Erwähnenswert ist, daß ein Zusatz von 10 ml Aceton zu obiger Mischung das Auftreten der Färbung zwar etwas verlangsamt aber nicht verhindert. Diese Tatsache ist in theoretischer Hinsicht interessant, wie ich später zeigen werde.

II. Höhere Aldehyde als Reaktionskomponenten

Propionaldehyd gibt zwar die Reaktion ganz gut, scheint aber kein besonderes Interesse zu bieten. Um mit Hilfe von höheren Aldehyden die violette Kupferverbindung in einer Butanolphase zu konzentrieren, habe ich folgende Mischung benutzt:

Kupferlösung (Cu-haltiges dest. Wasser)	50 ml
Oxaldihydrazid, ges. Lösung	1,0 ml
Ammoniak, konz.	1,5 ml
Aldehyd	2,0 ml
n-Butanol	5,0 ml

Es wird von Zeit zu Zeit kräftig geschüttelt. Die Färbung verstärkt sich langsam und braucht Stunden, um die volle Intensität zu erreichen. Es wird hauptsächlich die obere Schicht gefärbt. Es ist vorteilhaft, einige Gramme eines Neutralsalzes zuzusetzen, nachdem die Färbung sich entwickelt hat. Die Trennung der Schichten wird hierdurch besser. Zum Ausschütteln kann man auch i-Amylalkohol verwenden; weiter sind Versuche gemacht worden, durch Äthanolzusatz die Löslichkeit des Aldehyds zu erhöhen.

Die meisten Versuche sind mit n-Butyraldehyd gemacht worden, dann folgen der Reihe nach Önantaldehyd, n-Valeraldehyd, i-Valeraldehyd und Caprylaldehyd. Mit Önantaldehyd und Carprylaldehyd ist die Reaktion ziemlich träge. Außerdem treten hier Emulsionen auf, die eine Trennung der Schichten erschweren. Es ist aber möglich, daß die letztgenannte Schwierigkeit vermieden werden kann, wenn man einen möglichst säurefreien Aldehyd benutzt.

Eine andere Schwierigkeit, die bei den Analysen auftreten kann, wird durch die folgenden Versuche illustriert. Statt reine Aldehyde (n-Butyr-, n-Valer-, i-Valeraldehyd) zu benutzen, sind Mischungen, z. B. n-Butyr- oder n-Valeraldehyd mit etwa 10 Vol-% Acetaldehyd, versucht worden. In diesen Fällen bekommt man zwar Violettfärbungen, sie können aber nicht ganz in die obere Schicht übergeführt werden, sondern bleiben zum Teil in der Wasserphase. Das bedeutet also, daß man bei einem quantitativen Ausschüttelverfahren einen Aldehyd benutzten soll, der frei von niedrigeren Aldehyden ist.

Zusammenfassend kann man sagen, daß man beim Entwickeln eines Ausschüttelverfahrens nach dieser Methode unter anderem Folgendes beachten muß: Die zu analysierende Lösung darf keine die Reaktion störenden Stoffe enthalten. Als Aldehyde benutzt man n-Butyr-, n-Valer- oder i-Valeraldehyd. Die Aldehyde sollen möglichst rein sein, vor allem sollen sie frei sein von niedrigmolekularen Aldehyden. Nachdem die Färbung sich entwickelt hat, salzt man aus.

Nachweis von Oxaldihydrazid

Um Oxaldihydrazid nachzuweisen, können natürlich mehrere Aldehyde in Frage kommen, aber es lohnt sich ja nicht, die langsam reagierenden zu benutzten. Es werden daher im folgenden nur Versuche mit Acetaldehyd beschrieben.

Um das Hydrazid im Reagensglasversuch nachzuweisen, benutzt man folgendes Verfahren:

Kupferlösung I. Man mischt 10 ml einer Kupfersulfatlösung, die 0,1 g $CuSO_4$ aq. im Liter enthält, mit 12 ml konz. Ammoniaklösung.

Durchführung des Nachweises. In ein kleines Reagensglas gießt man 5 ml der zu analysierenden Lösung, setzt 0,1—0,2 ml Kupferlösung I hinzu und mischt das Ganze durch kräftiges Schütteln. Dann wird etwa die gleiche Menge (0,1—0,2 ml) reiner Acetaldehyd zugefügt und wiederum sehr kräftig geschüttelt. Wenn Oxaldihydrazid anwesend ist, entwickelt sich ziemlich schnell eine violette Färbung.

In dieser Weise kann man das Hydrazid in einer Lösung noch nachweisen, die einen Teil bei Zimmertemperatur gesättigter Lösung auf 500 Teile Wasser enthält. Da eine gesättigte Oxaldihydrazidlösung etwa 2,3 g im Liter enthält, ist also die Verdünnung, bei der ein Nachweis noch gelingt, etwas größer als 1 : 200 000.

Beim Benutzen von nur etwa 0,1 ml Lösung kann man Oxaldihydrazid in einer Verdünnung 1 : 100 000 noch nachweisen, wenn man Mikroreagensgläser benutzt und jede Reagenslösung mit Wasser etwa im Verhältnis 1 : 6 verdünnt. Man verwendet je einen Tropfen von den verdünnten Reagenslösungen. In dieser Weise kann man also etwa 1 μg des Hydrazids nachweisen.

Setzt man bei diesen großen Verdünnungen zu viel Reagens hinzu, wird der Nachweis unsicher oder versagt ganz. Bei hohen Konzentrationen des Hydrazids bekommt man Niederschläge, und wenn das Verhältnis Aldehyd : Hydrazid zu klein wird, tritt Blaufärbung statt Violettfärbung ein.

Zusammenfassung

Eine Orientierung über die Farbreaktion im System Kupfersalz-Oxaldihydrazid-Ammoniak und Aldehyde wird gegeben. Es wird gezeigt, daß man beim Verwenden von höheren Aldehyden mit Butanol extrahierbare Färbungen bekommt. Ein spezifischer Nachweis von Oxaldihydrazid wird beschrieben.

Literatur

[1] Gran, G.: Anal. chim. Acta (Amsterd.) **14**, 150 (1956); vgl. diese Z. **153**, 195 (1956). — [2] Hofmann K. A., u. U. Ehrhardt: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1457 (1913). — [3] Nilsson, G.: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **4**, 205 (1950); vgl. diese Z. **144**, 130 (1955). — [4] Nilsson, G.: Scienca Revuo **3**, 151 (1952). — [5] Nilsson, G.: Svensk kem. Tidskr. **56**, 295 (1944). — [6] Wetlesen, C. U., u. G. Gran: Svensk Papperstidn. **55**, 212 (1952).

Civ.-ing. G. Nilsson, Kungl.Tekniska Högskolan, Inst. för Byggnadsteknik, Stockholm 70 (Schweden)

Aus der Chemisch-technologischen Hochschule und aus dem Forschungsinstitut für Metalle, Prag (Tschechoslowakei)

Beitrag zur Trennung von Wolfram und Vanadium

Von

BORIS ŘEHÁK* und MIROSLAV MALÍNEK*

(Eingegangen am 28. Mai 1956)

Die Bestimmung des Wolframs neben Vanadium macht wegen Mangels an geeigneten Methoden immer noch Schwierigkeiten. Eine von den neueren Methoden, die sich zur Bestimmung von Wolfram neben Vanadium eignen, ist die Methode von JÍLEK u. LUKAS[2]. Dieses Verfahren beruht auf der Fällungsreaktion des Wolframs mittels Chininarsenats; Vanadium wird vor der Fällung des Wolframats in die nicht reagierende vierwertige Form umgewandelt. Die selektive Reduktion des Vanadiums durch einige Reagentien wurde auch in anderen Fällen benutzt, nämlich bei der Bestimmung von Molybdän[3] und Uran[6] mit 8-Hydroxychinolin unter Zusatz von Komplexon. Während das fünfwertige Vanadium auch in Anwesenheit von Komplexon niedergeschlagen wird, ist das vierwertige Vanadium durch Komplexonzusatz in einem Komplex gebunden, dessen Stabilität sich der Stabilität des Kupferkomplexonats nähert[5] und der gegenüber 8-Hydroxychinolin inaktiv ist; in Anwesenheit von Komplexon werden also nur Molybdän und Uran gefällt.

Die in der vorliegenden Arbeit angeführten Versuche sollen zeigen, daß die Stabilität des Vanadylkomplexonats auch bei der Bestimmung von Wolfram neben Vanadium benutzt werden kann; damit ist die früher beschriebene[4] selektive Bestimmung des Wolframs mittels 8-Hydroxychinolin auch in Anwesenheit von Vanadium möglich.

Versuche

Erforderliche Reagentien:

Alle bei den Versuchen verwendeten Reagentien wurden aus p. a.-Präparaten hergestellt.

Die Wolfram(VI)-lösung stellte man durch Auflösen von 2,522 g WO_3 in 10 ml 3 n Natronlauge in einer Platinschale und Verdünnen auf 1 Liter her. 1 ml dieser Lösung entspricht 2 mg W.

Die Vanadium(V)-lösung wurde analog aus 45,922 g NH_4VO_3 hergestellt. Zur Bereitung der Vanadium(IV)-lösung reduzierte man in einem Teil der Vanadium(V)-lösung das fünfwertige Vanadium in saurer Lösung mit Natriumhydrogensulfit. 1 ml dieser Lösung entspricht 20 mg V. Für Mengen bis zu 40 mg V wurde die Stammlösung auf das zehnfache Volumen verdünnt.

* Jetzt: Hüttenlaboratorium der Akademie für Wissenschaften, Prag (Tschechoslowakei).

8-Hydroxychinolin wurde als 3%ige Hydroxychinolinacetatlösung nach BERG[1] benutzt.

Das Tetranatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (der Fa. Gurr, London) und Hydrazinsulfat wurden in festem Zustand angewandt.

Als Pufferlösung diente eine 50%ige Ammoniumacetatlösung.

Die Metallstammlösungen wurden so hergetellt, daß jeweils 1 ml der Lösungen 10 mg des Metalls entsprach.

I. Bestimmung von Wolfram neben Vanadium (IV)

Zur Feststellung der optimalen Bedingungen der Wolfram-Vanadiumtrennung wurden zunächst Versuche mit Vanadium(IV)-sulfatlösung ausgeführt:

Zu der neutralen Lösung, die in 100 ml 5—50 mg W und 10—1000 mg Vanadium (IV) enthielt, wurde ein geringer Überschuß an Komplexon (ungefähr die siebenfache Menge des Vanadiumgehaltes) hinzugefügt, um das anwesende Vanadium(IV) zu binden. Die Lösung wurde durch Zusatz von 3—5 ml Pufferlösung auf p_H 4,5—5 eingestellt und das anwesende Wolfram durch einen geringen Überschuß an 8-Hydroxychinolin in der Hitze niedergeschlagen. Nach kurzem Stehen auf der Heizplatte filtrierte man den Niederschlag von $WO_2(Ox)_2$ in einen Filtriertiegel Jena G 3, wusch mit heißem Wasser und trocknete bei 120—140° C.

Wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist, hat das im Komplex gebundene Vanadium(IV) auf die Bestimmung von Wolfram mittels 8-Hydroxychinolin keinen Einfluß.

Tabelle 1

gegeben mg	gegeben mg	gefunden		Abweichungen	
W	V	mg $WO_2(Ox)_2$	mg W	mg W	% W
5,00	10	13,7	5,02	+ 0,02	+ 0,40
10,00	10	27,5	10,04	+ 0,04	+ 0,40
10,00	20	27,4	10,01	+ 0,01	+ 0,10
20,00	40	54,7	19,98	— 0,02	— 0,10
20,00	40	54,9	20,05	+ 0,05	+ 0,25
30,00	300	82,1	29,95	— 0,05	— 0,16
30,00	50*	81,9	29,89	— 0,11	— 0,36
40,00	300	109,3	39,90	— 0,10	— 0,25
40,00	400	109,4	39,94	— 0,06	— 0,15
40,00	800	109,3	39,90	— 0,10	— 0.25
40,00	50*	109,3	39,90	— 0,10	— 0,25
40,00	1200*	109,6	39,93	— 0,07	— 0,17
50,00	1000	136,7	49,90	— 0,10	— 0,20
50,00	1200*	136,5	49,81	— 0,19	— 0,38
50,00	1200	136,7	49,90	— 0,10	— 0,20

* Ferner wurden 50 mg Al, Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn hinzugefügt.

II. Die Bestimmung von Wolfram neben Vanadium und anderen Elementen

Da bei der Bestimmung von Wolfram in Mineralien, Rohstoffen usw. Wolfram und Vanadium nach dem Auflösen in ihren höchsten Valenzformen zugegen sind, ist es notwendig, das Vanadium(V) zu dem vier-

wertigen Vanadyl durch selektive Reduktionsmittel zu reduzieren. Zum Unterschied von der analogen Molybdän-Vanadiumtrennung[3], bei der die Reduktionsmittel vorsichtig zu wählen sind, ist die Reduktion des Vanadiums neben Wolfram einfach. Man kann irgendeine der früher[3] angeführten Reduktionsarten verwenden; als beste erwiesen sich aber die Reduktion durch Kochen mit Komplexonüberschuß oder die Reduktion in gepufferter Lösung durch Kochen mit einigen Kristallen Hydrazinsulfat. In der kochenden Lösung kann man dann das Wolfram unmittelbar in der oben angegebenen Art fällen. Dieses Bestimmungsverfahren ist für Wolfram hochselektiv; es wird nur durch Molybdän gestört.

In den mit * bezeichneten Versuchen der Tab. 1 enthielten die untersuchten Lösungen außer W und V auch andere Metalle (Al, Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn). Man erkennt, daß diese Metalle die Wolframbestimmung nicht beeinträchtigen.

Literatur

[1] Berg, R.: Das 8-Oxychinolin S. 73, Stuttgart: Enke (1938). — [2] Jílek, A., u. J. Lukas: Collect. czechoslov. chem. Commun. **1**, 263 (1929); vgl. diese Z. **85**, 196 (1931). — [3] Malínek, M.: Chem. Listy **48**, 38 (1955); vgl. diese Z. **144**, 42 (1955). — [4] Přibil, R., u. V. Sedlář: Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 69 (1951); vgl. diese Z. **135**, 361 (1952). — [5] Schwarzenbach, G., u. J. Šandera: Helv. chim. Acta **36**, 1089 (1953). — [6] Sen Sarma, R. N., u. A. K. Mallik: Diese Z. **148**, 179, (1955).

Ing. B. Řeháκ, Praha VII. Přístavní 49 (Tschechoslowakei)

Chemical Engineering Department, Jadavpur University, Calcutta 32, India

Spectrophotometric Determination of Fluoride A Comparative Study and a Suggestion for evaluating Photometric Data

By

Buddhadev Sen

With 4 figures in the text

(Eingegangen am 5. Juni 1956)

The past thirty years have witnessed a tremendous increase in fluorine chemistry both in knowledge, interest, and industrial applications. Due to its extreme chemical reactivity and consequent poisonous nature on the one hand and its increased industrial use on the other hand, fluorine has become one of the potential industrial hazards. As a result there is a demand for a reliable and quick method for fluoride determination.

McKenna[2] has made a very exhaustive survey of the literature on the existing methods of fluoride determination including gravimetric, titrimetric, colorimetric and conductometric methods. His survey covers the period up to 1950. In view of McKennas paper no attempt for a detailed discussion of the reported methods will be made here. The aim of the present investigation was to develope a rapid and reliable method for fluoride determination and as such excludes the advisibility of using other methods excepting the colorimetric methods.

All colorimetric methods of fluoride determination depend on the principle decomplexation of a coloured complex through the formation of a colourless fluo-complex, and the amount of fluoride is determined from the extent of bleaching. Such methods have some obvious difficulties. Attempts were therefore first made to use a masked system, so that the masking agent would react with fluoride ion leading to the regeneration of the colour. The amount of colour produced by demasking will depend upon the amount of fluoride. The reaction may be represented by the following scheme:

$$\underset{\text{(Coloured complex)}}{AB} + \underset{\text{(Masking agent)}}{C} \rightleftharpoons \underset{\text{(Masked system)}}{ABC}$$

$$FC + AB \rightleftharpoons F' \overset{\Downarrow}{C} AB$$

(Fluo-complex)

Boric acid, phosphoric acid, borates, phosphates were tried to produce masked systems. No positive result was obtained.

The above studies indicated that the only possible approach for the colorimetric determination of fluoride was by measuring the fading of a coloured complex due to the formation of a fluocomplex. There are several such methods reported in the literature[2]. After a detailed study of the literature and some preliminary experimental observation, it was concluded that ferric-tiferronate(1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulsulfonic acid), or ferric-sulfosalicylate or titanium-chromotropic acid systems might give rise to a precise method for fluoride determination. The three systems mentioned above have been thoroughly investigated and their results have been compared with zirconium-alizarin method[10]. Ferric-sulfosalicylate method was found to be the best. The experimental results of only these methods have been summarized and compared.

Theory

Due to the presence of more than one equilibrium in the system it is quite likely that Beers law is not followed by such a system. For comparing such methods where Beers law is not applicable, one must have a theoretically sound and uniformly applicable way of comparing spectrophotometric data. The usefulness of representing the quantitative

spectrophotometric data by plotting percent transmission or percent absorption against log concentration has already been shown by Ringbom[6] and others[1, 4, 5, 7]. This method of representing data is still more useful where Beers law is not followed[1, 6, 7]; such a curve always passes through an inflection when a sufficient concentration range has been investigated. The accuracy will be greatest when $\frac{dI}{dC/C} \cong \frac{d}{2.3\ d\log C}$ is maximum. So the percent error at any point on the curve will be given by

$$\frac{2.3\ d\log C}{dI} \times 100.$$

In the methods which have been investigated in the present work the concentration of the constituent to be determined is an inverse function of the optical density, that is, the solution with no fluoride has the highest optical density. In such methods, if mathematical computation is to be avoided in comparing the accuracies of the various methods at any particular concentration, the spectrophotometric data must be plotted on the same scale so that the relative accuracies of the methods be given by the ratio of tangents of the slopes of the curves. For doing so the spectrophotometric measurements must be carried out in the same range of percent transmission for all the methods. So, to start with, one must have different coloured solutions (stock solutions) of more or less the same percent transmission. This trouble may however be avoided by a simple modification of the logarithmic plot of Ringbom. If differences in percent transmission between the solution of unit concentration (a convenient amount, usually the minimum amount of the constituent to be determined is taken to be the unit concentration and other concentrations are expressed as the multiples or quotients of above mentioned arbitrary unit concentration) and the solutions of other concentrations (expressed as factors) are plotted against log concentrations, one still gets curves of essentially the same nature (cf. Figures 3, 4, p. 173). Since the difference in percent transmissions is being plotted, the percent transmission of the stock solution is completely immaterial. From such curves one can compare the relative accuracies of different methods from the slopes of the curves and can calculate the absolute error at any point in a simple and straight forward way. Since the difference in percent transmission between unit concentration and any other concentration dI is simply the value of the ordinate corresponding to log C, and dlog C reduces to log C, since dlog C = log C — log 1 = log C. Therefore percent error at any concentration is

$$230 \times \frac{\text{abscissa}}{\text{ordinate}} \times \text{photometric error.}$$

With a Beckman spectrophotometer with 0.1% photometric error,

$$\text{percent error is } 23 \times \frac{\text{abscissa*}}{\text{ordinate}}.$$

In arriving at the above expression finite differences have been used instead of dI and dlog C. This does not change the nature of the curves at all, whereas the comparative picture is correct. Using this method of representation of quantitative data it might be possible to accomplish relative evaluation of accuracies of different analytical procedures.

In the methods where optical density increases with the concentration, a more suitable curve is obtained by plotting difference of absorption.

Experimental

Apparatus and chemicals: All transmittancy measurements were made with Beckman model DU-spectrophotometer and all p_H-measurements were made with a Beckman p_H-meter.

All chemicals were of reagent grade.

Other stock solutions: A 0.1% ferric solution prepared by dissolving ferric ammonium sulfate and adding little sulfuric acid to stop hydrolysis; a 1% solution

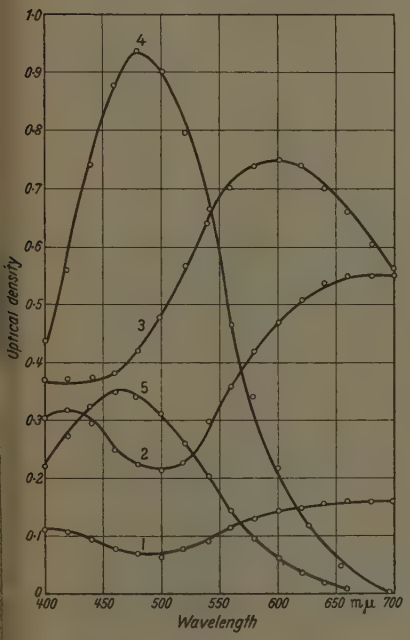


Fig. 1

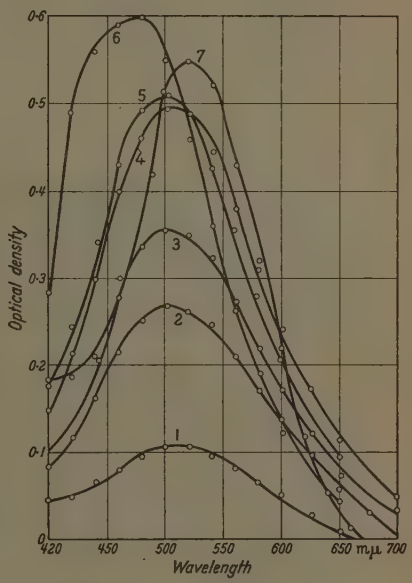


Fig. 2

Fig. 1. Ferric-Tiferron System (Fe = 16 ppm) (Curves 1—4). Titanium-Chromotropic Acid System (Ti = 4 ppm) (Curve 5). Curve 1: $p_H = 1$; Curve 2: $p_H = 2.6$; Curve 3: $p_H = 4$; Curve 4: $p_H = 9.5$; Curve 5: $p_H = 1$

Fig. 2. Ferric-Sulfosalicylic Acid System (Curves 1—6). Zirconium-Alizarin System (Curve 7). Curve 1: $p_H = 1.2$; Curve 2: $p_H = 1.6$; Curve 3: $p_H = 1.8$; Curve 4: $p_H = 2.2$; Curve 5: $p_H = 3.1$; Curve 6: $p_H = 5{,}3$

of tiferron (sodium salt) in water; a 1% solution of sulfosalicylic acid in water; a 1% solution of chromotropic acid (sodium salt) in water; a 1% solution of fluoride ion prepared by dissolving sodium fluoride in water; diluter solutions of fluoride were prepared by diluting either with water or with appropriate buffer.

All buffers were prepared according to Clark and Lubbs[3].

Curves in Figures 1 and 2 (p. 171))represent the regions of maximum absorption of the various systems studied at different p_H-values. The stock solutions were prepared by mixing appropriate volumes of iron or titanium solution and the reagent solution. The p_H was then adjusted by means of sodium carbonate or hydrochloric acid and the final volume was made up with appropriate buffer solution.

Studies with Iron-Tiferron System

Four p_H regions were selected for investigation. Four stock solutions were prepared, their composition, p_H conditions and the wavelength of maximum absorption are given in Table 1.

Table 1. *p_H and Wavelength of Ferric-Tiferronate System*

No. of the stock solution	Iron concentration ppm	Reagent concentration; No. of times of iron concentration	p_H	Wavelenght of the region of maximum absorption mμ
1	80	20	1.0	620
2	80	20	2.6	640
3	20	20	4.0	570
4	10	20	9.0	480

The test solutions were prepared from 10 ml of particular stock solution and measured volume of standard fluoride solution of same p_H as that of the stock reagent solution. There was no bleaching of the colour by fluoride at p_H 9.5. The results obtained at p_H 4.0 and p_H 2.6 are plotted in Figure 3, curves 1, 2, 3, 4, 5 in the way as has been suggested in the theoretical portion for comparison.

Studies with Ferric-Sulfosalicylate System

A preliminary study showed that p_H 3.0 to 3.1 is the optimum range. So the results of experiments of only in this p_H range has been reported (Figure 3, curve 6; Figure 4, curve 2). It has been tacitly assumed from Hantzschs[6] indirect evidence of the structure of ferric sulfosalicylate that ferric ion and sulfosalicylate ion are combined in the ratio of one to three moles; the stock reagent solution 80 ppm of iron and proportionate amount of sulfosalicylic acid. Several stock solutions of different p_H were prepared. The volumes of the stock solutions were made up with appropriate buffers. The test solutions were prepared from 5 ml of the stock solution and measured volume of fluoride solution whose p_H had been previously adjusted to that of stock solution, and the total volume was made up with buffer solution. The transmittance measurements were made at 500 mμ.

Studies with Titanium-Chromotropic Acid System

The region of maximum absorption of this system which is independent of p_H is shown in Figure 1 (p. 171), curve 5. In view of the fact that there was nothing particularly mentioned in the literature regarding the composition of the titanium-chromtropic acid complex, a large excess

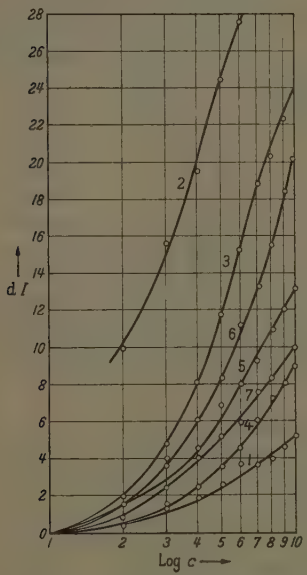


Fig. 3

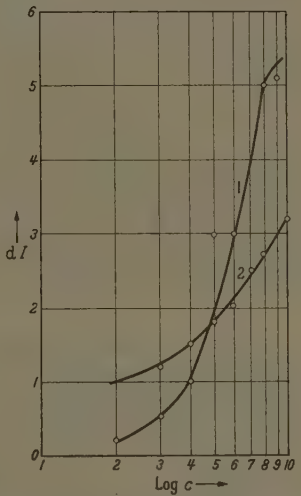


Fig. 4

Fig. 3. Iron-Tiferron System (Curves 1—5). Iron-Sulfosalicylic Acid System (Curve 6). Titanium-Chromotropic Acid System (Curve 7)

Curve No.	1	2	3	4	5	6	7
p_H	4.0	2.6	2.6	2.6	1.0	3.0	1.4
Amount of Fluoride (ppm)	c · 8	c · 40	c · 8	c · 4	c · 4	c · 4	c · 4

Fig 4. Zirconium-Alizarin System (Curve 1; c · 0.4 ppm Fluoride). Iron-Sulfosalicylic Acid System (Curve 2; $p_H = 3$; c · 0.4 ppm Fluoride)

(50 times) of the reagent was used in preparing the solutions. The nature of the present work did not call for the investigation of the complex composition. For p_H study a number of solutions were prepared containing 4 ppm of titanium and their p_H were adjusted and volumes made up with buffers; the results are given in Table 2. All measurements were made at 460 mμ.

Absorption of titanium-chromotropic acid system was found to be highly dependent on chromotropic acid concentration. A number of solutions were prepared containing 2 ppm of titanium and various amounts of chromotropic acid and their p_H were adjusted to 1.4. The optical densities of these solutions at 460 mμ are given in Table 3 (p. 174).

The stock titanium-chromotropic acid solution for fluoride determination contained 20 ppm of titanium and chromotropic acid, 50 times the amount of titanium. The p_H of the solution was adjusted to 1.4 and the

Table 2. *p_H Study of the Titanium-Chromotropic Acid System*

p_H	Instantaneous optical density	Time for appreciable hydrolysis
1.0	0.18	No hydrolysis in a week
1.2	0.28	No hydrolysis in a week
1.4	0.385	After one week
1.6	0.58	After 48 hours
1.8	0.75	After 24 hours
2.0	0.90	In 12 hours
2.2	—	In ½ hour

Table 3. *Effect of Chromotropic Acid on Titanium-Chromotropic Acid System*

Reagent chromotropic acid	Optical density
40	0.065
80	0.195
120	0.38
200	0.63
400	Complete absorption

volume was made up with buffer of p_H 1.4. The test solutions were prepared from 5 ml of the stock solution and measured volumes of the standard fluoride solution whose p_H had been previously adjusted. The final volume was made up with buffer. The absorption measurements were made at 460 mμ and the results are shown in Figure 3 (p. 173), curve 7.

Study with Zirconium-Alizarin Method

In determining fluoride by this method standard procedure was followed[7]. A spectrophotometric study of the system was carried out to determine the region of maximum absorption (Figure 2 [p. 171], curve 7). In carrying out the determination of fluoride spectrophotometrically the procedure followed was the same as that described by SNELL and SNELL[10] excepting that instead of taking 1 ml of the coloured solution 5 ml were taken and the final volume was made up to 25 ml. This little alteration of the procedure was necessary for getting the transmittance values in the range of 50 to 100 percent. The transmittance measurements were made at 520 mμ and the results of fluoride determination are given in Figure 4 (p. 173), curve 1.

Discussion

The curves in Figure 3 (p. 173) (curves 1, 2, 3, 4) show the extreme dependence of the absorption maximum of iron-tiferron system on p_H. In fact the changes are so sharp that the system could be used as a universal p_H indicator by SEN, BERG and WEST[8]. Above p_H 2.6 the complex is very stable and there is little bleaching. At p_H 2.6 and 1.0, this method may be used for determining larger amounts of fluoride (cf. Figure 3, curves 1—5). The titanium-chromotropic acid method is the least accurate of all. Besides that, the method is dependent on too many variables and the system is unstable. When the curves in Figure 3 are compared it is evident that

iron-sulfosalicylic acid method represented by curve 6 has the minimum error in the concentration range 4 to 40 ppm. The curves 1 and 2 in Figure 4 (p. 173) show the accuracies of the iron-sulfosalicylic acid method and the zirconium-alizarin method in still lower concentration range (0.4 to 4.0 ppm). Although the curve 1, representing zirconium-alizarin method has a steeper slope indicating greater accuracy, the two points way outside the curve showing the discontinuity of the curve is an indication of the irreproducibility of the results. The time for maximum colour developement in zirconium-alizarin method is not 4 hours as has been reported in the literature. Not only that, the time for maximum colour development is inconsistant. Heating of the solution after the fluoride addition is a delicate operation; with slightest overheating and prolonged heating sometimes the colour is never developed. As a matter of fact, no reliable data are available regarding the optimum temperature.

Amongst the methods studied, iron-sulfosalicylic acid method is the best, the results are highly reproducible and the coloured stock solution is stable indefinitely.

Table 4 gives the error in the different methods at different concentrations calculated according to the method suggested in the theoretical portion of the paper.

Table 4. *Errors in different Methods Investigated*

Reference figure No., and curve No.	Method	pH	Fluoride ppm	Percent error per 0.1% photometric error $23\frac{\log C}{dI}$
3,1	Iron-tiferron	4.0	16	23.00
			24	17.00
			40	13.80
			80	9.50
3,4	Iron-tiferron	2.6	8	14.50
			16	12.00
			20	9.80
			40	8.10
3,5	Iron-tiferron	1.0	8	11.30
			16	6.60
			20	4.80
			40	2.90
3,6	Iron-sulfosalicylic acid	3.0	8	11.20
			16	4.60
			20	3.60
			40	1.80
3,7	Titanium-chromotropic acid	1.4	8	12.30
			16	6.90
			20	7.40
			40	3.50

Summary

Attempts were made to develop a method for fluoride determination using the demasking principle; the result was negative. Using the method of bleaching, ferric-sulfosalicylate, ferric-tiferronate, titanium-chromotropic acid and zirconium-alizarin coloured systems have been thoroughly investigated and compared for use as reagents for fluoride determination. Ferric-sulfosalicylate system has been proved to be the best. A new method of comparing photometric data has been suggested. Error in fluoride determination by ferric-sulfosalicylate method according to the method calculation suggested is between 1.80 percent and 4.60 percent, when the fluoride concentration is from 16 to 40 ppm. The method gives reproducible results when the fluoride concentration is in the range of 0.8 ppm to 4.0 ppm.

Acknowledgement. This work was done during author's tenure of post-doctoral fellowship at Louisiana State University, La. (USA). The author is grateful for the facilities provided to him by the authorities there. The author expresses his keen sense of gratitude to professor Ph. W. West of the Louisiana State University for his constant interest in authors work. Author thanks Professor A. Ringbom of Abo Akademi, Finland, and Professor A. K. Majumdar of Jadavpur University, for kindly seeing the manuscript.

References

[1] Ayres, G. H.: Analyt. Chemistry **21**, 652 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **131**, 358 (1950). — [2] McKenna, F. E.: Nucleonics, **8**, 24 (1951); **9**, 40 (1951); **9**, 51 (1951). — [3] Lange's Handbook of Chemistry, 8th. Ed., 1127 (1952). — [4] Majumdar, A. K., and B. Sen: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 369 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **142**, 395 (1954); **143**, 60 (1954). — [5] Majumdar, A. K., and B. Sen: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 529 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 238 (1955). — [6] Ringbom, A.: Z. analyt. Chem. **115**, 332 (1938). — [7] Sen, B.: Doctoral dissertation of the Calcutta University (1954). — [8] Sen, B., E. Berg and Ph. W. West: (To be communicated shortly). — [9] Sidgwick, N. V.: The Chemical Elements and their Compounds, p. 1363, Clarendon Press, Oxford (1950). — [10] Snell, F. D., and C. T. Snell: Colorimetric Methodes of Analysis Vol. 1, p. 580, D. Van Nostrand Company, New York (1939). — [11] Yoe, J. H., and A. L. Jones: Analyt. Chemistry **16**, 111 (1944).

Dr. B. Sen, Chemical Engineering Department, Jadavpur University, Calcutta-32, India

Coates Chemical Laboratory, Louisiana State University Baton Rouge, Louisiana (USA)

Spectrophotometric Determination of Traces of Formaldehyde

By

PHILIP W. WEST and BUDDHADEV SEN*

With 3 figures in the text

(Eingegangen am 5. Juni 1956)

Formaldehyde, due to its varied and wide use in industry for the production of a large number of commercial products, is today one of the more significant industrial hazards and air pollutants. Uses, properties and other important data regarding formaldehyde are given in various reference books and in the American Chemical Society monograph dealing with this chemical[12]. The simple fact that in 1952, in the United States alone, more than one thousand million pounds of formalin were produced[11] attests to its importance. Due to its intense chemical reactivity, it has rather profound physiological effects. It attacks the mucous membrane and upper respiratory tract; causes burning of the eyes, nose and throat; in contact with skin causes dermatitis; and when inhaled may cause palpitation of the heart and sleeplessness, and in extreme cases may cause death. Various professional and governmental agencies have defined the maximum safe limit of this substance in air to be in the range of 5 to 20 parts per million[4], so it has become imperative to develop methods for its rapid and precise determination that can apply to trace concentrations.

Although there are a number of accurate titrimetric procedures[4, 5, 7, 10, 12], the requirements of air pollution techniques bid strongly for the development of a precise and simple colorimetric method. Colorimetric procedures for formaldehyde so far reported may be classified into four groups: a) methods depending upon SCHIFF's type reagents, b) methods using phenolic type compounds, c) methods based on reactions with miscellaneous aromatic compounds, and d) methods based on reactions with inorganic reagents. The various methods that have been proposed have been reviewed by a number of investigators[8, 9]. The SCHIFF's method, though very old and widely used, suffers from numerous defects and many modifications have been suggested in attempts to evolve a satisfactory test. A comparative study of the different types of SCHIFF's re-

* On leave from "The College of Engineering and Technology", Bengal, Jadavpur, Calcutta-32, India.

agents reported by various investigators showed that in general procedures employing this reagent have a very low reproducibility because of the numerous variables involved.

Preliminary studies of a large number of phenolic and other aromatic compounds reported in the literature showed that only chromotropic acid (1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid) and 2,7-dihydroxynaphthalene[2, 3, 6] were capable of meeting the demands of a reliable colorimetric method. These two reagents were then investigated to ascertain their potential value. The experimental survey substantiated all preliminary indications and an exhaustive study was consequently undertaken.

Experimental

Reagents and Solutions. All chemicals used were of reagent grade. A 0.1 per cent stock solution of formaldehyde was prepared and its strength determined according to standard procedure[10]. Solutions of chromotropic acid and 2,7-dihydroxynaphthalene were prepared by dissolving them in concentrated sulfuric acid, stirring thoroughly for some time and then quickly filtering through sintered glass crucibles.

Apparatus. Spectrophotometric measurements were made with a Beckman Model DU spectrophotometer. Hydrogen ion concentrations were determined by means of a Beckman Model G pH-meter.

Spectrophotometric Determination of Formaldehyde with Chromotropic Acid. Chromotropic acid (sodium salt) dissolved in concentrated sulfuric acid produces a deep purple-violet color with formaldehyde in the presence of considerable amounts of sulfuric acid. The rate of production and the depth of the color was found to be dependent upon acid concentration during the color development, temperature, and amount of formaldehyde.

In order to determine the region of maximum light absorption and to make a preliminary comparative study of the effect of acid and reagent concentrations on the color system, several solutions were prepared under different conditions and their absorbances were measured at different wave lengths. Formaldehyde solution (0.01%) and chromotropic acid solution of various strengths in concentrated sulfuric acid were mixed in 25 ml volumetric flasks. The mixtures were allowed to stand for about 15 min, after which time they were diluted to nearly 25 ml, mixed well, cooled and were made up to exactly 25 ml. The absorbances were measured at different wave lengths and the results have been plotted in Figure 1.

It was found during the preliminary studies that all of the above variables have a distinct effect on the intensity of the color produced. A careful study was made to ascertain the effect of these variables under different experimental conditions. At low acid concentration during the reaction, whether the mixtures were heated or not, the reagent concentration was found to be a critical factor and the results were not satisfactorily

reproducible. When the addition of reagent was immediately followed by the addition of the optimum amount of sulfuric acid, however, the reagent concentration was no longer a critical factor and highly reproducible results were obtained as shown in Table 1. The heat of dilution of sulfuric acid was found to be sufficient to provide maximum color development.

Table 1

Trial	H_2SO_4 concentration during color development %	Reagent %	Reagent mg	Ratio reagent/ formaldehyde	Absorbance
1	86	1	10	100	1.52
2	86	2	20	200	1.52
3	86	3	30	300	1.52
4	86	4	40	400	1.52
5	86	5	50	500	1.52

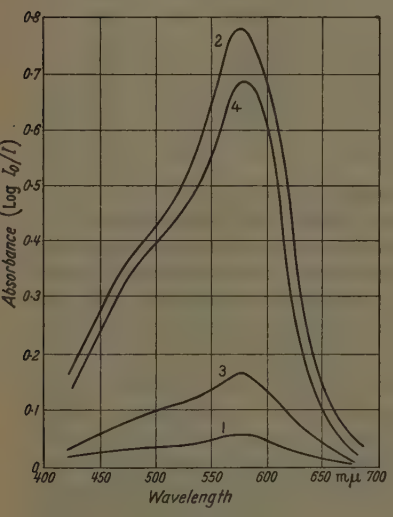


Fig. 1

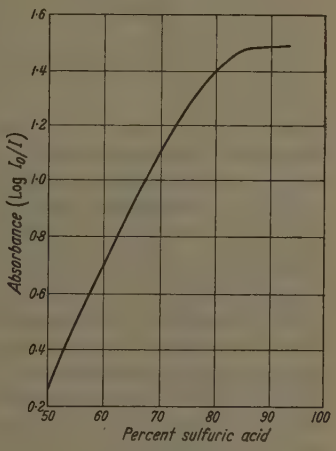


Fig. 2

Fig. 1. Effect of reagent concentration and acidity on absorbance (reagent made up in concentrated sulfuric acid in each case). 1: 1 ml 1% reagent; 2: 2 ml 1% reagent; 3: 1 ml 0.1% reagent; 4: 2 ml 0.1% reagent

Fig. 2. Effect of acid concentration on color development

Using a 1 per cent reagent solution, the effect of acid concentration was specifically studied. The solutions for such studies were prepared by mixing 1 ml of formaldehyde solution (0.01%) and 1 ml of the reagent solution together with varying amounts of sulfuric acid. The mixtures were shaken thoroughly and then diluted to nearly 25 ml and again

shaken. After the solutions were cool the final volumes were adjusted to exactly 25 ml. The transmittance measurements were made at 570 mμ and the results obtained are shown in Figure 2. Above 86% sulfuric acid concentration the absorbance was essentially constant, although it was found that at a very high acid concentration ($> 96\%$) there was a slight increase in absorbance.

There was no bleaching of the color by dilution or fading with time once color formation was complete. A stock colored solution was prepared from formaldehyde and chromotropic acid in the presence of sufficient

Table 2

Trial	Dilution	H_2SO_4 concentration in final solution %	Absorbance calculated	Absorbance observed
1	1 (stock solution)	11	—	0.37
2	1.7	6.5	0.22	0.23
3	2.0	5.5	0.18	0.19
4	2.5	4.4	0.17	0.16
5	3.1	3.6	0.12	0.13
6	4.2	2.6	0.09	0.09
7	5.0	2.2	0.07	0.08
8	10	1.1	0.04	0.04

sulfuric acid. Aliquots of this solution were quantitatvely diluted and their absorbances were measured at 570 mμ as usual, the results are given in Table 2. Effect of time was also studied and it was found that there was no change in absorbance of solutions that stood up to 84 hours. The color system once formed was not decomposed even by alkali. On making the colored system alkaline it becomes green, but the characteristic color was regenerated by again making it acidic.

The color system adhered to BEER's law when the solutions were prepared according to the procedure described below and the concentration ranges were properly chosen[1].

Recommended Procedure. Add 1 ml of a 1 per cent sulfuric acid solution of chromotropic acid for each ml of aqueous formaldehyde solution. Immediately add sufficient concentrated sulfuric acid to insure that the mixture will be in excess of 86 per cent in regard to the acid during the color formation (cf. Figure 2). Mix, let stand for a few minutes, dilute cautiously with distilled water to almost the desired volume, and shake. After the mixture is cool, final adjustment of volume is made and the color measured. Using cells of 1 cm light path, solutions containing 0.05 μg to 2.0 μg of formaldehyde per ml followed BEER's law.

It is quite understandable[1] that by proper dilution of solutions and selection of cells, both the range and the accuracy can be widely modified. The reproducibility of the results are indicated in Table 3.

Interference. Sodium sulfite or sodium bisulfite did not interfere with the reaction. Among the aldehydes only acrolein seriously interfered. The

Table 3

Formaldehyde taken (μg)	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20	1.40	1.60	1.80	2.00
Formaldehyde found (μg)	0.20	0.40	0.60	0.78	0.96	1.16	1.40	1.60	1.80	2.00

extent of interference by acrolein, both when the standard procedure was followed and when an excess (5 ml) of reagent was used, is depicted in the Figure 3. Acrolein alone with the reagent formed a yellow solution with an absorption maximum at 460 mμ.

Stability of the Reagent Solution. A one per cent solution of chromotropic acid in concentrated sulfuric acid has a very light straw color. When stored in a low actinic bottle there was no change in its color or efficiency in eight months. Aqueous and alcoholic solutions of the reagent decompose rapidly.

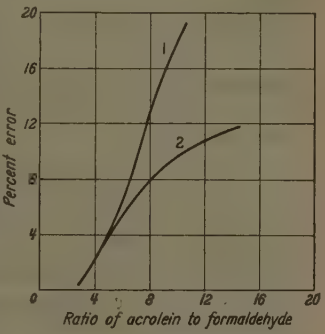


Fig. 3.
Effect of acrolein on determinations of formaldehyde. 1: Standard procedure; 2: Using excess (five fold) reagent

Discussion

A comparison of the different curves in Figure 1 reveals that a) the maximum absorption of the color system is in the region of 570 mμ, and b) the acid concentration during the color development has a much more profound effect than the reagent concentration. A two-fold increase in the acid concentration increased the absorbence almost a hundredfold (cf. Figure 1) whereas a tenfold increase in the reagent concentration caused only 10 per cent increase in absorbance. Subsequent experiments showed that sulfuric acid concentration and temperature are the main controlling factors in the color production. Addition of the required amount of sulfuric acid immediately following the addition of reagent obviates any necessity of further heating of the mixtures, because the heat of dilution produces the necessary high temperature. Under this condition reagent concentration has no effect as is evident from Table 1. The results show that using a 1 per cent reagent solution and an acid concentration between 86 and 96 per cent during the color development is most suitable provided that the acid is added immediately after the addition of the reagent. It is seen that with a very high acid concentration there is a slight increase in absorbance, but even in such cases error is less than 5 per cent. It is safely concluded that the only limitation about acid concentration during color development is that it should not be less than 86 per cent. Experimental results obtained during the present study showed that when

the recommended procedure is followed, Beer's law is followed. The common defect of other methods for the colorimetric determination and detection of formaldehyde is the bleaching of the colors with changing of acidity and time. The present method is free from any such shortcoming. Acrolein has been found to be the only substance causing significant interference.

A study was made with *2,7-dihydroxynaphthalene* exactly paralleling the study conducted with chromotropic acid. It was found to have reagent characteristics very much similar to those of chromotropic acid. Because of the great similarity encountered, the findings of the investigation with 2,7-dihydroxynaphthalene is only briefly summarized here. This reagent dissolved in concentrated sulfuric acid produces a color with formaldehyde very much similar to that produced by chromotropic acid under like conditions, the region of maximum absorption being at 540 mμ. With this reagent, the color reaction is more dependent upon acid concentration and there are no limits of acid concentration between which the intensity of the color is completely independent of acid concentration. Of course, at a very high acid concentration, the variation in the intensity of color with the change of acid concentration is small, but the reaction conditions for reproducible results still must be fixed carefully. The temperature and the order of additions of the reagent and acid have the same effect and for the same reasons. The reaction has identical sensitivity as with chromotropic acid. The reagent solution has a grey color with a bluish fluorescence. This reagent also has a selectivity similar to that shown by chromotropic acid.

Summary

A comparative study of various colorimetric methods for determining and detecting traces of formaldehyde has been made. Chromotropic acid and 2,7-dihydroxynaphthalene were found to be the best reagents and were subjected to a thorough study. Precise and accurate methods for determining formaldehyde using either chromotropic acid or 2,7-dihydroxynaphthalene are described. The color system produced by following the standard procedure obeys Beer's law. Using chromotropic acid 0.05 μg to 2.0 μg of formaldehyde per ml can be determined quite accurately. Acrolein seems to be the only seriously interfering substance, and its interference can be much diminished by slightly modifying the standard procedure. The reagent solutions are perfectly stable.

References

[1] Ayres, G. H.: Analyt. Chemistry **21**, 652 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **131**, 385 (1951). — [2] Bricker, C. E., and H. R. Johnson: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 400 (1945). — [3] Eegriwe, E.: Z. analyt. Chem. **110**, 22 (1937). — [4] Jacobs, M.B.: The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards, and Solvents, p. 670,

New York, Interscience Publishers (1949). — [5] Kolthoff, I. M., and V. A. Stenger: Volumetric Analysis Vol II, p. 217, New York, Interscience Publishers (1947). — [6] MacFadyen, D. A., H. D. Watkins and P. R. Anderson: J. biol. Chemistry **158**, 107 (1945). — [7] Official Methods of Analysis of the A. O. A..C., p. 74 (1950). — [8] Pomeroy, J. H., and C. B. Pollard: Quart. J. Florida Acad. Sci.. **10**, 13 (1948). — [9] Reynolds, J. G., and M. Irwin: Chem. and Ind. **1948**, 419. — [10] Scott, W. W.: Standard Methods of Chemical Analysis Vol II, p. 2149, New York, D. Van Nostrand Co. (1939). — [11] United States Tariff Commission, Report No. TC 1.9:190, Second Series, p. 53 (1952). — [12] Walker, J. F.: Formaldehyde, A. C. S. Monograph 120, New York, Reinhold Publishing Corp. (1953).

Dr. B. Sen, Chemical Engineering Department, Jadavpur University, Calcutta-32, India

---

Aus dem Chemischen Forschungslaboratorium
der Firma Dr. Willmar Schwabe, G. m. b. H., Karlsruhe

Über die Verwendung stabiler Diazoniumsalze als Reagentien zur Unterscheidung von Flavonen und ihren Glucosiden

Von
Richard Neu

(Eingegangen am 8. Juni 1956)

Vor kurzem konnte R. Neu zeigen, daß an Stelle der selbstbereiteten Diazoniumsalzlösungen sich vorteilhafter im Handel befindliche stabile Diazoniumsalze beim papierchromatographischen Nachweis und zur Kenntlichmachung der Oxyderivate von Phenyl-benzo-γ-pyronen, die durch Farbstoffbildung angezeigt werden, verwenden lassen[4]. Die Konstitution der Diazoniumverbindungen und die der Oxyphenyl-benzo-γ-pyron-Derivate ist von Einfluß auf den entstehenden Farbstoff bzw. auf die Farbstoffbildung. Flavonglucoside mit in 7-Stellung befindlichem Zucker- oder Polyoxysäurerest reagieren mit den untersuchten stabilen Diazoniumsalzen nicht durch Farbstoffbildung. Dadurch ist eine Unterscheidung zwischen Flavon-Aglykonen und ihren 7-Glucosiden möglich. Flavone mit in 5- und 7-Stellung freien Hydroxylgruppen reagieren mit den Diazoniumsalzen unter kräftiger Farbstoffbildung, die aber auch ausbleibt, wenn das 7-Hydroxyl methyliert ist. Glucoside, deren Kohlenhydrat sich in 3-Stellung befindet, zeigen keinen Einfluß auf die Farbstoffbildung[4].

Das vorstehend beschriebene Verhalten der Oxyphenyl-benzo-γ-pyron-aglucone und ihrer Glucoside gegenüber stabilen Diazoniumsalzen bei der Papierchromatographie wurde jetzt in Lösung zu dem Zweck geprüft, ob die festgestellten konstitutionsbedingten Unterschiede in gleicher Weise auftreten.

Von den zur Verfügung stehenden 23 Flavonen wurden 0,1%ige Lösungen in Methanol hergestellt und jeweils 0,25 ml mit 250 μg Flavon verwendet. Die als Reagens verwendeten Diazoniumsalze: Diazotiertes 4-Amino-3,6-dimethoxy-4'-nitro-azobenzol (Echtschwarzsalz K*), diazotiertes 1-Amino-4-benzoylamido-2,5-diäthoxy-benzol (Echtblausalz BB*) und tetraazotiertes Di-o-anisidin (Echtblausalz B*) wurden zu 0,1 bzw. 0,5% in Wasser/Methanol (1 : 1) gelöst.

Die vereinigten Lösungen wurden nicht auf die entstehende Farbe, wie im Papierchromatogramm, sondern auf das Eintreten oder Ausbleiben eines Farbstoffniederschlages beurteilt.

Das Ergebnis des Verhaltens der untersuchten Flavon-Aglykone bzw. ihrer Glucoside kann generell dahin zusammengefaßt werden, daß mit den Aglykonen und den untersuchten Diazoniumverbindungen ein Niederschlag auftritt, aber nicht mit den Glucosiden, wobei aber die Konstitution des Diazoniumsalzes einen Einfluß hat. Gut verwendbar waren Echtschwarzsalz K und Echtblausalz B.

Echtschwarzsalz K und Echtblausalz B verursachten Niederschläge mit: Morin, Quercetin, Robinetin, Fisetin, Luteolin, Diosmetin, Apigenin, Acacetin, Scutellarein, Vitexin, d-Catechin und Hesperetin.

Echtschwarzsalz K und Echtblausalz B gaben keine Niederschläge mit: Quercitrin, Rutin, Hyperin, Kämpferol-3-glucosid, Diosmin, Apiin, Acaciin, Scutellarin, Vitexinrhamnosid und Hesperidin.

Auf dem Markt befinden sich noch andere feste Diazoniumsalze** mit den Markennamen: Echtschwarzsalz ANS, Echtbraunsalz V, Echtmarineblausalz RA, Echtblaugrünsalz B, die sich ebenfalls in gleicher Weise als Reagens zum Nachweis der Flavone im Papierchromatogramm verwenden lassen, wie aus orientierenden Versuchen zu sehen ist. Die Farben sind von denen der anderen Diazoniumsalze nicht wesentlich verschieden. Definitive Aussagen können aber erst nach einer systematischen Prüfung gemacht werden.

Das Erkennen der jeweiligen Farbe der entstehenden Niederschläge in der durch das Diazoniumsalz gefärbten Lösung ist oft schwierig, wenn von einigen bestimmten Flavonen, wie z. B. Quercetin, Diosmetin, Apigenin, Acacetin, Scutellarein, Hesperetin, d-Catechin u. a., abgesehen wird. Noch schwieriger ist eine exakt beschriebene Wiedergabe der Farbe. Deutliche, verschiedene Farbtöne eröffneten die Möglichkeit, die mit den Flavonen auftretenden Unterschiede gegebenenfalls zu Aussagen oder Hinweisen auf die nachzuweisende Verbindung auszuwerten. Da es sich bei den entstehenden Farbstoffen um komplizierte Verbindungen handelt, ist es zwecklos, eine Beziehung aus der auftretenden Farbe zur Konstitution ableiten zu wollen. Besonders wenn ein genauer Vergleich der so ähn-

* Zu beziehen durch Firma Serumvertrieb-Marburg G. m. b. H., Marburg-Lahn.
** Hersteller: Farbwerke Hoechst, A. G., Frankfurt (M)-Hoechst.

lich konstituierten Phenyl-γ-benzopyronderivate angestrebt wird, kann nur die Absorptionsspektroskopie sichere Unterlagen vermitteln. Das Abtrennen des Farbstoffniederschlages durch Zentrifugieren oder Absaugen auf hartem Filterpapier (Sch. & Sch. 1574) ist ohne Schwierigkeit durchführbar. Die Farbstoffe lösen sich z. B. gut in N-Dimethylformamid. Das Lösungsmittel hat gleichzeitig den Vorteil des niedrigen Dampfdruckes. In dem organischen Lösungsmittel treten die Unterschiede in den Farbtönen schon besser hervor und lassen für Flavone (5-Oxy-) eine Farbe von rot bis blau und für Flavonole (3-Oxy-) eine Verschiebung nach gelb erkennen. Mit dieser Feststellung soll aber nur ein orientierender Hinweis getroffen werden; die spektrographische Untersuchung soll dadurch nicht überflüssig werden.

Wie bei den Tüpfeltesten der Flavone mit den stabilen Diazoniumsalzen noch beschrieben werden soll, sind die mit den Glucosiden erhaltenen Farbtöne bedeutend farbschwächer im Vergleich zu den mit Aglykonen[5]. Zweckmäßig werden daher für eine quantitative Auswertung die Glucoside vorher durch saure Hydrolyse gespalten. Ein weiterer Grund, vorher die Glucoside zu spalten ist, daß die Glucoside meist nicht nur aus dem an Zucker gebundenen Aglykon vorliegen, sondern dieses auch in freier Form in wechselnden Mengen enthalten[2, 3, 6]. In einem Flavon, wie es normalerweise aus Pflanzen isoliert wird, kann das Aglykon aber auch verschiedene Zucker enthalten, was sich erst durch papierchromatographische Untersuchungen zu erkennen gibt, oder sich durch Adsorptionschromatographie sicher identifizieren läßt. In diesem Zusammenhang soll auf die schöne und pflanzenphysiologisch aufschlußreiche Arbeit von C. H. Ice u. S. H. Wender[2] aufmerksam gemacht werden. Die Autoren zeigen bei der Untersuchung der Flavone aus den Blättern von Vaccinium myrtillus, daß neben dem Quercetin als Aglykon noch fünf Quercetinglucoside vorhanden sind. Kürzlich konnte H. W. Siegelman[6] zeigen, daß in der Apfelschale neben Quercetin noch sechs Quercetinglucoside vorhanden sind.

Bei einem positiven Ausfall der Probe ist es zweckmäßig, auch für einen orientierenden qualitativen Nachweis die mit den Agluconen festgelegten Eichkurven heranzuziehen. Das Verhalten der ursprünglichen Substanz vor und nach der Hydrolyse kann ferner aufschlußreich für die Zusammensetzung, vor allem bei einer vergleichenden Untersuchung entweder im Papierchromatogramm, Tüpfeltest oder im Reagensglas und für den nachfolgenden Analysenweg entscheidend sein. Das besondere Augenmerk soll stets auf die vergleichende Prüfung gerichtet werden, besonders dann, wenn Erfahrung mit den festzustellenden Verbindungen fehlt, wie bei den sich nur durch geringe konstitutionelle Unterschiede ausweisenden Flavonen. Aber auch bei intensiver Beschäftigung mit der genannten Verbindungsklasse hat es sich bei unseren phytochemischen

Arbeiten zur Regel entwickelt, von vornherein charakteristische Vergleichssubstanzen mit einzubeziehen, die wesentlich zur Identifizierung beitragen können.

Das Glucosid kann im Verlauf seiner Isolierung aber auch eine teilweise oder vollständige Abspaltung des Zuckerrestes erfahren, wenn z. B. Ester als Extraktionsmittel verwendet werden oder bei einer gleichzeitigen Isolierung von anderen Substanzen, z. B. eines Alkaloids, kann die erforderliche Extraktion mit einem sauren Medium die Flavonglucosidmolekel hydrolysieren. Das zeigt z. B. die Arbeit von T. R. Govindachari, B. R. Pai u. K. Nagarajan[1], in der aus Tylophora asthmatica Wight et Arn. außer zwei Alkaloiden auch Kämpferol nur als Aglykon isoliert wurde. Der dazu gehörige Zucker wurde nicht bekannt.

Soweit die zunächst mit den gebildeten Farbstoffen orientierend durchgeführten Messungen der Lichtabsorption im sichtbaren Bereich gezeigt haben, läßt sich aus der Extinktion bei verschiedenen Wellenlängen bereits auf ein Flavon oder ein Flavonol schließen. Die Flavonole absorbieren stark zwischen 430—460 mμ und die Flavone zwischen 530—570 mμ, wenn diese Annahme aus den bisher untersuchten Substanzen verallgemeinert werden darf. Die Frage, ob aus einem gegebenen Aglykon stets dieselbe Menge an Farbstoff gebildet wird, und wenn das der Fall ist, ob sich eine quantitative Methode zur Bestimmung der Flavone durchführen läßt, soll in einer weiteren Mitteilung beschrieben werden. Ebenfalls erscheint die papierchromatographische Untersuchung der gebildeten Farbstoffe interessant, um ein Flavon-Aglykongemisch nach erfolgter Umsetzung mit einem der vorstehend beschriebenen festen Diazoniumsalze durch den gebildeten Farbstoff am Tageslicht zu identifizieren.

Verfasser dankt Herrn Dr. H. Harms, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für eine interessante Diskussion über die Verwendungsmöglichkeiten fester Diazoniumsalze, den Farbwerken Hoechst, A. G., Frankfurt (M)-Hoechst, für zur Verfügung gestellte Diazoniumsalze und Frl. Elisabeth Buhl für ihre Mitarbeit.

Literatur

[1] Govindachari, T. R., B. R. Pai and K. Nagarajan: J. chem. Soc. (Lond.) **1954**, 2801. — [2] Ice, C. H., and S. H. Wender: J. Amer. chem. Soc. **75**, 50 (1953). — [3] Kranen-Fiedler, U.: Arzneimittel-Forsch. **6**, 609 (1955). — [4] Neu, R.: diese Z. **151**, 321 (1956). — [5] Neu, R.: vorgesehen für Mikrochim. Acta. — [6] Siegelman, H. W.: J. biol. Chemistry **263**, 647 (1955).

Dr. R. Neu, in Fa. Dr. Willmar Schwabe GmbH., Karlsruhe-Durlach.

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras, India

Determination of Uranium as Uranyl Iodate

By

M. VENUGOPALAN

(Eingegangen am 12. Juni 1956)

Various methods for the determination of uranium are known. However, a review of the analytical chemistry of uranium[8–10] does not give much information as to the precipitation of uranyl ion as uranyl iodate. PLEISCHL[6] obtained a white precipitate on treating a solution of uranyl nitrate with potassium iodate or iodic acid, and according to DITTE[3], if the operation is performed with sodium iodate, over 60° C, in the presence of an excess of nitric acid, pale-yellow $UO_2(IO_3)_2$ is formed whereas it could also be obtained in the cold by treating uranyl nitrate with iodic acid or an alkali iodate[1, 4, 7]. During studies in these laboratories on the use of various precipitants for the determination of uranium[11], it was observed that uranyl iodate $UO_2(IO_3)_2$ could be precipitated quantitatively from a cold dilute solution of uranyl salt in the absence of nitric acid, or by adding a concentrated solution of sodium iodate gradually to a concentrated solution of uranyl nitrate. That this precipitated iodate is readily soluble in nitric or phosphoric acid in the cold and further that the presence of free Cl^--or NO_3^- ions interfere with the precipitation of uranyl iodate, was suggestive of its limited applicability in quantitative analysis. These errors could be minimised by precipitation from uranyl acetate solution with a saturated solution of sodium iodate at, or slightly above 60° C. It was further observed that the solubility of the precipitated uranyl iodate in traces of mineral acids, present if any, was practically negligible, especially at high temperature. The formation of uranyl iodate according to the equation $UO_2^{++} + 2\,IO_3^- \rightarrow UO_2(IO_3)_2$ was therefore of interest in quantitative analysis, although this method is limited in applicability and requires special precautions.

Experimental

The uranium content of a stock solution prepared from Merck's sample uranyl acetate was determined by the well-known standard methods[12]. A known volume of this solution was pipetted out into a beaker and was heated to a temperature of 60—65° C. A known excess of a saturated solution of sodium iodate was added with stirring. The content of the beaker was cooled and allowed the precipitated uranyl iodate to settle down. The supernatent solution was decanted through a previously weighed dry gooch crucible (No. 5) into a conical flask. Then the precipitate was washed free of any soluble iodate with water, transferred into the gooch crucible, dried at 110° C for about 2—3 hours and weighed. The filtrate containing excess iodate

was titrated against standard thiosulphate solution iodometrically. From the amount of reacted iodate, the weight of uranyl iodate and hence the amount of uranium was calculated. Some of the results are given in Table 1.

Table 1

Amount of U taken mg	Amount of U calculated from wt. of $UO_2(IO_3)_2$ (ppm) mg	Amount of U calculated from reacted iodate mg
6.412	6.408	6.409
9.604	9.599	9.602
12.43	12.40	12.42
15.96	15.98	15.92
22.08	22.09	22.06
33.44	33.46	33.43
45.62	45.60	45.62
57.80	57.78	57.80

Results obtained (not given above) when the precipitated uranyl iodate was dissolved in hydrochloric acid and titrated by iodine monochloride end-point method[2, 5, 12] were of the same quantitative accuracy. This method can therefore be used for the determination of milligram amounts of uranium. The presence of mineral acids like nitric, phosphoric etc. as also free ions like Cl^-, NO_3^-, interfere with this procedure.

Summary

Precipitation of uranium as uranyl iodate by adding a saturated solution of sodium iodate to a solution of uranyl acetate at a temperature of 60—65° C have been studied for a quantitative determination of uranium. The presence of nitric and phosphoric acids and free Cl^-- and NO_3^--ions have been found to interfere with a complete and quantitative precipitation of this metal iodate.

Grateful thanks of the author are due to Prof. S. S. Joshi for facilities and kind interest.

References

[1] Artmann, P.: Z. anorgan. allg. Chem. **79**, 327 (1913); **80**, 280 (1913). — [2] Böttger, W., and R. E. Oesper: Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis, Van Nostrand 1938. — [3] Ditte, A.: Ann. Chim. phys., (6), **21**, 158 (1890). — [4] Ditte, A.: Recherches sur l'acide iodique, S. 75. Paris 1870. — [5] Jamieson, G. S.: Volumetric Iodate Methods, Chemical Catalogue Co. New York 1926. — [6] Pleischl, A.: Schweigger's Journal **45**, 1 (1825). — [7] Rammelsberg, C. F.: Poggendorfs Ann. **59**, 23 (1843). — [8] Rodden, C. J.: Analyt. Chemistry **21**, 327 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **132**, 370 (1951). — [9] Rodden, C. J.: Analyt. Chemistry **25**, 1598 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 74 (1955). — [10] Rodden, C. J.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project. New York: McGraw Hill Book Co. 1950. — [11] Venugopalan, M., and K. J. George: Under publication in Analyt. Chemistry. — [12] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, London: Longmans Green and Co. 1953.

M. Venugopalan, Lecturer in Chemistry, Banaras Hindu Univ., Dptm. of Chemistry, Banaras, India

Aus der Untersuchungsanstalt für Städtehygiene im Hygienischen Institut der Freien und Hansestadt Hamburg

Eine Methode zur Bestimmung sehr geringer Mengen Ozon

Von
WALTER DECKERT

(Eingegangen am 13. Juni 1956)

1. Bedeutung der Ozonbestimmung in der Lufthygiene

Von Zeit zu Zeit tauchen immer wieder sogenannte Luftozonisatoren auf dem Markt auf. Obwohl die Eignung derartiger Geräte für desinfizierende und desodorierende Zwecke vielfach bestritten wird, finden sie doch guten Absatz. Die Hauptursache, daß man auf diesem für die Hygiene wichtigen Gebiet zu keinen klaren Erkenntnissen kommt, liegt an dem Fehlen einfacher, schnell ausführbarer und doch zuverlässig registrierender Ozon-Bestimmungsmethoden bei Ozongehalten von weniger als 1 mg/m³. Denn in dieser Größenordnung liegen zumeist die Konzentrationen, die von den Luftozonisatoren erzeugt werden. Die Unwissenheit auf diesem Gebiet ist so groß, daß selbst unter den Firmen, die Luftozonisatoren herstellen, einige über die Leistungsfähigkeit ihrer Geräte keine klare Vorstellung haben. Daß man bei der Luftozonisierung nicht mit höheren Konzentrationen arbeiten kann, liegt an der Giftigkeit und an der starken Geruchs- und Reizwirkung des Ozons, die den Daueraufenthalt in Räumen verbietet, die mehr als 2 mg O_3/m^3 enthalten.*

2. Geringe Eignung aller bisherigen Methoden der Ozonbestimmung für lufthygienische Kontrollen

Selbstverständlich sind an sich chemische und physikalische Methoden bekannt, mit denen sogar so niedrige Konzentrationen wie die natürlichen Ozongehalte in der Atmosphäre bestimmt werden können. Auch die jodometrische Bestimmungsmethode ist bei der Bestimmung des atmosphärischen Ozons anwendbar[5]. Ihre Ausführung als Mikromethode setzt jedoch die Ansaugung von 100 l Luft und mehr voraus und ist daher mit solchen Ungenauigkeiten behaftet, daß jede einzelne Analyse neben

* Als MAK (Maximale Arbeitsplatzkonzentration) gibt OETTEL[4] 1 ppm (= 2 mg O_3/m^3) an. Nach „Heating, Ventilating and Air Conditioning Guide" New York 1946 (S. 218) sind jedoch noch Konzentrationen oberhalb 0,1 mg O_3/m^3 erheblich belästigend. Erst Konzentrationen unterhalb 0,03 mg O_3/m^3 gelten als praktisch geruchlos. In den „Threshold Limit Values for 1955" der American Conference of Governmental Industrial Hygienists in Buffalo wurde die MAK für Amerika auf 0,1 ppm (= 0,2 mg O_3/m^3) festgesetzt.

schärfster Berücksichtigung der vielen Fehlermöglichkeiten auch apparativ und zeitlich Aufwendungen erfordert, die nur in Ausnahmefällen gegeben sind.

Die vielen älteren Farbpapierreaktionen, die für den Ozonnachweis und zuweilen auch für eine ungefähre Abschätzung der vorliegenden Konzentration empfohlen werden, haben sich alle nicht bewährt. Sie sind abgesehen von der mangelnden Spezifität für die meisten praktischen Fälle nicht empfindlich genug. Ihre Besprechung[3] erübrigt sich daher.

3. Analytische Grundlagen, Empfindlichkeit und Spezifität einer neuartigen Ozonbestimmung mit farblosem Eisen(III)-rhodanidpapier

Als brauchbar hat sich indessen das kürzlich in dieser Zeitschrift[2] beschriebene Eisen(III)-rhodanidpapier (ER-Papier) erwiesen.* Dieses nur trocken anwendbare dunkel-rotbraune Reagenspapier ist mit einer bestimmten sehr geringen Menge Eisen(III)-rhodanid imprägniert, welches durch starke Pufferung mit Kaliumrhodanid vor Hydrolyse geschützt ist. Bei Anwesenheit von OH-Ionen abspaltenden Stoffen in der umgebenden oder vorbeistreichenden Luft wird das Eisen auf der Papierfaser in Hydroxyd überführt. Die tiefdunkle Farbe verschwindet und schlägt in ein gelbstichiges Weiß um. Das durch flüchtige basische Dämpfe entfärbte Papier rötet sich aber ebenso schnell wieder, sobald es mit sauren Dämpfen in Berührung kommt.

Nun hat schon Th. Weyl[6] bei seinen Studien über die Ozonwirkung auf organische Schwefelverbindungen festgestellt, daß Alkalirhodanide bei der Oxydation mit Ozon freie Schwefelsäure ergeben. Die Nachprüfung dieser Reaktion zeigte, daß beim Einleiten geringer Ozonmengen in hochkonzentrierte Kaliumrhodanidlösung keine Nebenreaktionen auftreten, sondern die Oxydation glatt im Sinne der Formel

$$KSCN + O_3 + H_2O \rightarrow KHSO_4 + HCN$$

verläuft.

Nach Vertreiben der in Freiheit gesetzten Blausäure durch Erwärmen zeigt die anschließende Titration des Hydrogensulfats oder auch die gravimetrische Sulfatbestimmung Ozonwerte, die sich mit dem Ergebnis der jodometrischen Ozonbestimmung decken. 1 Mol O_3 entspricht also 1 Mol NaOH.

Beleg. Von je 100 ml des gleichen Gemischs von Sauerstoff und Ozon wurden in 2 Bunteschen Büretten die erste Probe mit einer neutralen 2%igen KJ-Lösung durchgeschüttelt und das ausgeschiedene Jod nach Ansäuerung mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung titriert, die zweite Probe mit 40%iger KSCN-Lösung durchgeschüttelt und nach Erwärmen und Wiederabkühlen die Hydrogensulfatschwefelsäure mit 0,01 n Natronlauge titriert.

* Bezüglich der Herstellung dieses Papiers sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Ergebnis:

Verbrauch 0,01 n J_2-Lösung		Verbrauch 0,01 n NaOH-Lösung	
1.	37,46 ml	2.	18,3 ml
3.	37,32 ml	4.	18,9 ml
Mittel	37,39 ml	Mittel	18,6 ml

$37{,}39 \cdot 0{,}24 \cdot 10 = 89{,}7$ mg O_3/l $\quad$ $18{,}6 \cdot 0{,}48 \cdot 10 = 89{,}3$ mg O_3/l

$= 41{,}86$ ml O_3/l $\quad$ $= 41{,}4$ ml O_3/l

$= 4{,}19\ \%\ O_3$ $\quad$ $= 4{,}17\%\ O_3$

Da nun das entfärbte ER-Papier mit Säuredämpfen reagiert und sich dabei rötet, war anzunehmen, daß die in dem mit KSCN imprägnierten Papier durch Ozon freigesetzte Schwefelsäure analog reagieren würde. Der Versuch bestätigte diese Annahme. Die empirische Erprobung der Proportion zwischen Ozonverbrauch und Bildung von Eisen(III)-rhodanid führte zur Annahme folgender Bruttoformel für die sich abspielende Reaktion:

$$9\ \mathrm{KSCN} + \mathrm{Fe_2O_3} + 3\ \mathrm{O_3} \rightarrow 2\ \mathrm{Fe(SCN)_3} + 3\ \mathrm{K_2SO_4} + 3\ \mathrm{KCN}$$

(farbloses ER-Papier) (rotes ER-Papier)

3 Mol O_3 entsprechen jedenfalls 2 Mol Fe. Da 1 mm² des ER-Papiers etwa 0,08 μg Fe enthält, sind 0,116 μg Ozon die entsprechende Menge. Wenn also bei langsamen Durchleiten (etwa 1 l/10 min) von säurefreier Luft durch ein Röhrchen mit entfärbtem ER-Papier dieses sich rötet, so entspricht die Flächengröße der Rotfärbung in qmm multipliziert mit 0,116 der in der durchgeleiteten Luft enthaltenen Ozonmenge in μg.

Der Rechnungssatz lautet dann:

$$\frac{\text{a mm}^2\ \text{(gerötete Papierfläche)} \cdot 116}{\text{b ml (durchgeleitete Luft)}} = \text{mg } O_3/\text{m}^3.$$

Leitet man 10 l säurefreie Luft an einem 2 mm breiten entfärbten ER-Papierstreifen vorbei, und wird das Papier an der Stirnseite in dieser Zeit nur eben, jedoch deutlich wahrnehmbar, gerötet, so beträgt die Ozonkonzentration etwa 0,001 mg O_3/m³, eine Konzentration, die geruchlich von niemand mehr wahrgenommen wird, und die etwa den 1000. Teil der MAK nach Oettel[4] darstellt.

Eine hinreichend genaue Abschätzung der Rötung ist allerdings in diesem Konzentrationsbereich nicht mehr möglich und auch nicht erforderlich. Dagegen ist der Schätzungsfehler bei Ozonkonzentrationen zwischen 0,01 mg und 10,0 mg O_3/m³ nicht größer als $\pm$ 10%. Bei Konzentrationen oberhalb 10,0 mg O_3/m³ ist dann bereits die jodometrische Methode ohne allzu großen Arbeitsaufwand anwendbar und daher vorzuziehen.

Die Rötung des entfärbten ER-Papiers ist, wenn Säuren ausgeschlossen werden können — man braucht nur den Luftstrom durch ein

vorgeschaltetes Röhrchen mit trocknem Natriumhydrogencarbonat zu leiten — für Ozon so gut wie spezifisch. NO reagiert nicht. NO_2 kann zwar die gleiche Rötung hervorrufen, doch werden Spuren von NO_2 ebenfalls in der Hydrogencarbonatvorlage zurückgehalten. Auch Wasserstoffperoxyd reagiert ähnlich wie Ozon. Die Reaktion verläuft jedoch wesentlich träger, so daß eine Verwechselung nur dann auftreten könnte, wenn die H_2O_2-Mengen abnorm hoch liegen und die Ozonkonzentration weit übertreffen, was in den praktisch zu prüfenden Fällen so gut wie ausgeschlossen werden kann. Im übrigen kann auch H_2O_2 nach M. Bamberger u. K. Trautzl[1] durch Einschaltung einer Vorlage mit Chromtrioxyd oder angesäuerter Kaliumpermanganatlösung eliminiert werden, ohne daß dabei Ozonspuren verloren gehen.

Im Gegensatz zum dunkelroten ER-Papier ist das entfärbte ER-Papier nicht so lagerbeständig. An der Luft liegende Papierstreifen pflegen sich schon nach einigen Tagen ein wenig zu röten. Wahrscheinlich ist die Ursache hiervon der normale Ozongehalt der Luft. Bei beabsichtigten Analysen ist es daher zweckmäßig, stets mit frisch bereitetem ER-Papier zu arbeiten und dieses kurz vor Gebrauch durch schwache Ammoniakdämpfe zu entfärben. Ein Überschuß von etwa anhaftenden Ammoniakspuren ist stets sehr schnell verflogen. 10 min nach Entfärbung eines ER-Papierstreifens kann der Streifen zu Analysen benutzt werden, ohne befürchten zu müssen, daß zu niedrige Ozonwerte erhalten werden könnten.

Erwähnt sei nur noch, daß die Herstellung eines Eisen(II)-rhodanidpapiers in Erwägung gezogen wurde, weil dieses von vornherein farblos ist. Bei diesen Papierstreifen tritt Rötung bereits durch direkte Oxydation des Ferro-Eisens ein, eine Reaktion, die aber nicht nur von Ozon, sondern von jedem Oxydationsmittel bewirkt wird, sogar schon — bei genügend langer Einwirkung — auch von Luftsauerstoff. Die Auswirkung führt daher praktisch nicht zu denselben gesicherten Ergebnissen wie bei Rhodanid-Papier, in dem das Eisen von vornherein in der dreiwertigen Stufe vorliegt.

4. Die Anwendung des Verfahrens in der Praxis der Lufthygiene

Mit Hilfe der neuen Bestimmungsmethode ist es erstmalig möglich geworden, die Wirkung und Leistungsfähigkeit von Luftozonisatoren ohne große Umstände in exakter Weise zu begutachten. Vor allem gestattet sie, die Abhängigkeit der Ozonerzeugung von Temperatur, Feuchtigkeit, vorhandenen Luftverunreinigungen und der Geschwindigkeit des Luftwechsels genau zu verfolgen. Auch der umstrittene Fragenkomplex der desodorierenden Eigenschaften des Ozons ist nunmehr einer analytischen Bearbeitung zugänglich gemacht worden.

Zusammenfassung

Es wird ein neuer, sehr empfindlicher Nachweis für Ozon in Luft beschrieben. Er beruht auf der Reaktion von Ozon mit entfärbtem Eisen-(III)-rhodanidpapier. Die Reaktion folgt stöchiometrischen Gesetzen. Sie gestattet daher eine quantitative Auswertung des Befundes. Die Empfindlichkeit übertrifft die aller bisher bekannten chemischen Ozonreaktionen. Die Ausführung ist sehr einfach, beansprucht keine komplizierte Apparatur und benötigt nur wenige Minuten. Die untere Grenze der Empfindlichkeit liegt bei Untersuchung von nur 10 l Luft bei 0,001 mg Ozon in 1 m^3. Die Reaktion ist bei Ausführung von Luftuntersuchungen für Ozon weitgehend spezifisch. NO stört nicht. Gegebenenfalls in Betracht kommende Störungen durch Säuren oder säurebildende Gase, sowie durch H_2O_2 können ausgeschlossen werden.

Literatur

[1] Bamberger, M., u. K. Trautzl: diese Z. **64**, 9 (1924). — [2] Deckert, W.: diese Z. **150**, 421 (1956). — [3] Fonrobert, E.: Das Ozon. Chemie in Einzeldarstellungen IX (1916) 218/227. — [4] Oettel, H.: Die Berufsgenossenschaft **1954**, H. 2. — [5] Teichert, F.: Z. Meteorol. **6**, 132 (1952). — [6] Weyl, Th.: Chemiker-Ztg. **25**, 229 (1901).

Prof. Dr. W. Deckert, Hamburg 36, Gorch-Fock-Wall 15/17

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Natrium, Kalium. I. Vavruch, M. Hejtmánek und J. Bouzková[1] beschreiben ein *papierchromatographisches Verfahren zur halbquantitativen Mikrobestimmung von Natrium und Kalium*, dem die früher[2] festgestellte Gesetzmäßigkeit zugrunde liegt, daß nämlich die Steighöhe der Alkalichloride auf dem Chromatogramm eine Funktion ihrer Konzentration am Start ist. Gearbeitet wird mit Whatman-Papier Nr. 1, das zunächst mit dem Lösungsmittel (chemisch reinem Methanol) gewaschen und nach dem Trocknen in genau gleich große Streifen geschnitten wird. Von der zu untersuchenden Lösung werden genau 0,02 ml aufgetragen. Nach dem Trocknen an der Luft hängt man lose in das Chromatographiergefäß ein, das stets die gleiche Menge Lösungsmittel enthält und so rasch als möglich dicht verschlossen wird. Man chromatographiert, bis die Lösungsmittelfront eine bestimmte Höhe (28,5 cm) erreicht hat, trocknet und besprüht zur Sichtbarmachung der Salzzone mit 0,5 n $AgNO_3$-Lösung. Die Auswertung erfolgt entweder durch Vergleich mit gleichzeitig angesetzten Salzlösungen bekannter Zusammensetzung oder an Hand einer unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurve. Die den gleichen Gewichtsmengen KCl, NaCl und LiCl entsprechenden Punkte liegen

[1] Chem. Listy **49**, 1782—1785 (1955) [Tschechisch]. Chem.-technol. Hochschule, Prag.

[2] Vavruch, I., u. M. Hejtmánek: Chem. Listy **49**, 200 (1955).

auf derselben Kurve, die zwischen etwa 200 und 1100 μg je 0,02 ml praktisch linear verläuft. In reinen Lösungen kann man bis 1600 μg KCl, 1400 μg NaCl oder 1000 μg LiCl je 0,02 ml auf etwa $\pm$ 10 μg K oder Na bzw. $\pm$ 15 μg Li genau bestimmen. Es gelingen die Bestimmungen von etwa 15 μg K neben 800 μg Na und 150 μg Li, von 6 μg Na neben 700 μg K und 150 μg Li und von 30 μg Li neben 400 μg K und 400 μg Na. Die Bestimmungen sind aber nur möglich, wenn alle Bedingungen peinlichst gleichgehalten werden: Man muß stets das gleiche reine Methanol, das gleiche und gleichartig vorbehandelte chromatographische Papier benutzen, die zu untersuchenden Lösungen müssen genau abgemesesn, in stets genau der gleichen Art aufgetragen werden, die Temperatur (20° C) muß man auf wenigstens $\pm$ 0,75° C gleichhalten, immer die gleiche Menge Lösungsmittel in das Chromatographiergefäß einfüllen usw. Die zu untersuchende Lösung darf keine fremden Stoffe, besonders keine NH_4^+- oder Erdalkali-Ionen enthalten. Von Anionen dürfen nur Chlorid-Ionen zugegen sein. A. Kurtenacker

Nach A. F. Findeis jr. und T. de Vries[1] kann *Kaliumtetraphenyloborat* polarographisch gut in Dimethylformamid bestimmt werden, in dem es sich leicht löst, und in dem man mit Tetrabutylammoniumjodid als Leitsalz im Bereich $2 \cdot 10^{-4}$ bis $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ m Lösung der Konzentration proportionale Stufenhöhen erhält, deren Halbstufenpotential bei — 1,55 V gegen die Bodenelektrode liegt. — *Arbeitsvorschrift.* 0,5—5 ml Kaliumchloridlösung (0,2237 g in 100 ml) werden mit 5 ml Natriumtetraphenyloboratlösung gefällt, die 1,54 g Borat und 0,5 g Aluminiumchlorid in 100 ml enthält (p_H bei 2—3). Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 5—7 ml gesättigter Lösung des Kaliumtetraphenyloborats durch Zentrifugieren gewaschen und in 10 ml Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 10 ml 0,25 m Leitsalzlösung in Dimethylformamid wird auf 25 ml aufgefüllt. In der polarographischen Zelle wird die Lösung 15—20 min mit sauerstofffreiem Stickstoff begast und von — 1,0 bis — 2,4 V polarographiert ($m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}376$ bei — 2,0 V, 35 cm Hg-Säule und 920 Ohm Zellwiderstand). Die Leitsalzlösung unterliegt keiner Zersetzung, wenn im Dunkeln gearbeitet wird. Die Stufenhöhen müssen um den Grundstrom korrigiert werden. Ein Gehalt von mehr als 3 ml Wasser je 25 ml hat eine Verschiebung des Halbstufenpotentials zu positiveren Werten zur Folge. Die Stufenhöhe ist in Dimethylformamid stark temperaturabhängig. Der Analysenfehler liegt bei 3%. K. Cruse

Kupfer. A. L. Underwood[2] untersuchte die wiederholt zur colorimetrischen Kupferbestimmung vorgeschlagene *Farbreaktion mit Salicylsäure und Nitrit* näher und stellte fest, daß unter genauer Einhaltung der unten angegebenen optimalen Bedingungen bei Cu-Gehalten von 2—9 ppm Standardabweichungen von nur 0,04 ppm erreicht werden können. Von Fremdmetallen stören Al und Bi durch Hydrolyse beim Erhitzen. Fe stört sehr und gibt selbst in Gegenwart von 1 μg/ml eine grüne Färbung. Den Gehalt von 0,04 μg Cu/ml täuschen folgende Metallmengen je Milliliter vor: 78 μg Pb, 46 μg Ag, 39 μg Cd, 13 μg Hg^{II}, 10 μg Zn, 2 μg Ni. Versuche zur Aufklärung des gebildeten roten Komplexes weisen darauf hin, daß Salicylsäure und Nitrit eine chelatbildende Verbindung geben, die dann mit Kupfer reagiert. Die Natur der Zwischenverbindung ist nicht bekannt. Der rote Komplex ist mit Chloroform oder Äther nicht aber mit Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther extrahierbar. — *Ausführung.* Die schwachsaure Probelösung mit 0 bis 15 μg Cu/ml wird mit 2 ml einer 0,01 m Natriumsalicylatlösung, 1 ml Kaliumnitritlösung (50 mg/ml, frisch bereitet) versetzt, mit etwa 2 ml 1 m Acetatpuffer auf

[1] Analyt. Chemistry 28, 209—211 (1956). Purdue Univ. Lafayette, Ind. (USA).
[2] Analyt. Chemistry 28, 41—44 (1956). Emory Univ., Ga. (USA).

einen p_H-Wert von 4,2 ± 0,1 eingestellt und auf 20 ml aufgefüllt. Dann erwärmt man 60 min in einem Wasserbad auf 80° C. Die nunmehr rote Lösung wird bei 520 mμ gegen einen Blindansatz gemessen. Die Färbung ist etwa 2 Std konstant. Die Eichkurve von 0—15 μg Cu/ml wird mit Cu-Testlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. H. Pohl

G. Gran[1] beschreibt eine neue Methode zur *spektralphotometrischen Mikrobestimmung von Kupfer* (5—50 μg) auf Grund der Reaktion mit Oxaldihydrazid, Aldehyd und Ammoniak. Dabei entsteht eine intensive blau-violette (Formaldehyd) bzw. violette (Acetaldehyd) Farbe. Die Färbung mit Acetaldehyd ist viel intensiver als die mit Formaldehyd. Die Methode gestattet eine empfindlich, selektive und spezifische Kupferbestimmung. An Hand vieler Vorversuche wurde festgestellt, daß die Zugabe des Aldehyds zuletzt erfolgen muß. Im p_H-Bereich 5—10 erhält man maximale Farbintensität, während oberhalb p_H 10 eine rasche Abnahme und im Bereich 3—5 auch eine Abnahme beobachtet wird, die von der Art der angewendeten Säure abhängt ($H_3PO_4 \gg CH_3COOH$. HCl). — *Aufstellung der Absorptions- und Eichkurven.* Man gibt nacheinander 10 ml Cu^{II}-Lösung (6 μg/ml) 5 ml konz. Ammoniak, 4 ml Oxaldihydrazid (gesättigte Lösung in Wasser) und 10 ml Acetaldehyd (40%ig) in einen 50 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Die Farbintensität ist nach 30 min über mehrere Stunden stabil. Die Absorptionskurve zeigt bei 542 mμ ein Maximum. Der molare Extinktionskoeffizient hat den sehr hohen Wert 29500. Eine Eichkurve mit variierender Kupferkonzentration (0,12 bis 1,2 μg Cu^{++}/ml Meßlösung) wird in gleicher Weise aufgenommen; gemessen wird bei 565 mμ mit einem Beckman-Modell B-Gerät. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Beträchtliche Mengen Salzsäure, Salpetersäure, Perchlorsäure oder Natriumsulfat haben keinen Einfluß, auch scheint die Reinheit des Aldehyds für die Stärke und Stabilität der Farbe bedeutungslos zu sein. H. Specker

Nach Versuchen von H. Hayakawa, M. Ishibashi und T. Fujinaga[2] sind die optimalen Bedingungen zur *elektrolytischen Trennung von Kupfer und Wismut* aus ihrer Komplexlösung mit Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) folgende: Die Metallsalzlösung wird mit der 2—3fachen Molmenge EDTA, mit 1 g Ammoniumnitrat und 1,5 g Hydroxylaminhydrochlorid versetzt und mit angesäuertem Wasser (p_H 3,1) auf 140 ml verdünnt. Bei einem Kathodenpotential von — 0,41 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode wird dann bei 60—70° C elektrolysiert. Bei Gegenwart von weniger als 1,2 g Wismut wird Kupfer quantitativ erhalten, bei höherem Wismutgehalt liegt der Fehler bei + 0,5 bis 0,6 mg. K. Cruse

Für die komplexometrische Bestimmung von Kupfer, Eisen, Aluminium und Titan geben Z. Šír und R. Přibil[3] neue Arbeitsweisen an. Die Bestimmung von Fe, Al und Ti geschieht durch Zugabe eines Überschusses an Dinatriumäthylendiamintetraacetat (Komplexon III) in mit Pyridin gepufferter Lösung und Rücktitration des unverbrauchten Restes mit Zinksalz gegen Eriochromschwarz T als Indicator, oder mit Kupfersalz gegen Brenzcatechinviolett als Indicator. Cu, Fe oder ihre Summe kann man auch durch direkte Titration mit Komplexonlösung in pyridingepufferter Lösung unter Verwendung von Brenzcatechinviolett bestimmen. Durch Zugabe von Fluorid werden Al bzw. Ti maskiert; Fe kann dann allein

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 150—152 (1956). Swedish Forest Products Res. Lab., Stockholm Ö (Schweden).

[2] Jap. Analyst 4, 610—616 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kobe u. Univ. Kyoto (Japan).

[3] Chem. Listy **50**, 221—226 (1956) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Pulvermetallurg. u. Akad. Wissensch. Prag.

bestimmt werden. Die Verfahren können zur Analyse von Eisen-, Aluminium- und Kupferlegierungen dienen. Die meisten anderen Metalle, außer Mg und Erdalkalien, stören und müssen daher zunächst abgetrennt werden. Aufschlüsse mit Hydrogensulfat sind zu vermeiden, da große Mengen Alkalisulfat in der Pyridinlösung störende Niederschläge geben. Die Bestimmung von Eisen in Pyridinlösung ist viel genauer als die bisher angewandte Titration in saurer Lösung mit Salicylsäure als Indicator. Bei der Titration mit Eriochromschwarz T als Indicator ist allerdings nur eine Höchstmenge von 25 mg Fe zulässig und die Titration muß spätestens 15 min nach Indicatorzusatz erfolgen. Bei Anwendung von Brenzcatechinviolett entfallen diese Beschränkungen. — *Ausführung. Bestimmung von Fe, Al und Ti gegen Eriochromschwarz T als Indicator.* Man versetzt die höchstens 25 mg Fe enthaltende, schwach saure Lösung mit einem kleinen Überschuß an 0,05 m Komplexonlösung, verdünnt auf 100—200 ml, gibt 3—10 ml Pyridin und Indicator zu und titriert die blaue (in Fe-Gegenwart grünblaue) Lösung mit 0,05 m $ZnCl_2$-Lösung bis zur Violett- bzw. (bei Fe-Gegenwart) Rotfärbung. Will man Fe allein bestimmen, so versetzt man die schwach saure Lösung mit der zur Maskierung von Al und Ti hinreichenden Menge Fluoridlösung (50 ml 40%ige Flußsäure + 80 ml konz. NH_3-Lösung im Liter). 1 ml dieser Lösung genügt für 3,5 mg Al oder 7 mg Ti. Ein großer Überschuß an Fluorid ist zu vermeiden. Man verfährt weiter wie beschrieben. — *Bestimmung von Cu und Fe mit Brenzcatechinviolett als Indicator.* Zur Cu-Bestimmung versetzt man die schwach saure oder neutrale Lösung (die nicht mehr als 30 mg Cu in 100 ml Lösung enthalten soll) mit Pyridin bis zur Blaufärbung, dann mit 5—10 Tr. 0,1%iger wäßriger Brenzcatechinviolettlösung und titriert mit 0,05 m Komplexonlösung bis zur gelben oder gelbgrünen Färbung. Zur Fe-Bestimmung verdünnt man die zu prüfende Lösung auf 100 ml, gibt Pyridinacetatlösung (115 ml Pyridin + 63 ml Eisessig) bis zur intensiven Braunrotfärbung zu und titriert nach Indicatorzusatz wie angegeben. — *Bestimmung von Fe, Al und Ti mit Brenzcatechinviolett.* Zur Fe-Bestimmung versetzt man die saure Lösung mit der ausreichenden Menge Ammoniumfluoridlösung (s. o.), gibt einen Überschuß an Komplexonlösung, ferner Pyridin und Indicator zu und titriert mit 0,05 m $CuSO_4$-Lösung bis zur reinblauen Färbung. In einer zweiten Probe wird die Summe aller drei Metalle auf die gleiche Art, jedoch ohne Fluoridzusatz bestimmt. — *Untersuchung von Fe-, Al-, Cu-Legierungen.* Man füllt die salzsaure Lösung von 1 g Legierung auf 500 ml auf. In 20 ml Abnahme bestimmt man die Summe Fe, Al + Cu durch Zugabe von Komplexonüberschuß und Rücktitration mit 0,05 m $CuSO_4$-Lösung gegen Brenzcatechinviolett als Indicator. In weiteren 20 ml Abnahme erfolgt auf die gleiche Art, aber nach Zugabe von Fluoridlösung, die Titration der Summe Fe und Cu. In einem 3. Teil fällt man nach Zugabe eines Komplexonüberschusses aus Tartratlösung das Kupfer als Oxinat, filtriert, verbrennt den Niederschlag samt dem Filter, löst den Rückstand in wenig Salzsäure und titriert in der Lösung das Kupfer wie oben angegeben. Statt als Oxinat kann das Kupfer auch mit H_2S als Sulfid gefällt und nach dem Glühen des Niederschlages wie beschrieben bestimmt werden.

H. Kurtenacker

Calcium, Magnesium. S. Ikeda[1] teilt die Ergebnisse seiner Studien über die *flammenphotometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium* mit. Sein Ziel ist, die Empfindlichkeit der Mikrobestimmung zu steigern. Man mißt zur Ca-Bestimmung bei 554 mμ, zur Mg-Bestimmung bei 371 mμ. Es wird die Wirkung des Druckes der Brenngase, die Emissionssteigerung durch Lösungsmittel, sowie der Einfluß von

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A 7, 575—582 (1955). Res. Inst. for Iron, Steel und other Metals.

Säuren und anderen Lösungspartnern untersucht. — *Ergebnisse.* 1. Die geeignetsten Gasdrucke zur Bestimmung von Ca sind etwa 1,8 Atm für Sauerstoff und etwa 0,21 Atm für Wasserstoff. Magnesium regt man mit einer Flamme von etwa 0,28 Atm Wasserstoff- und 2,1 Atm Sauerstoffdruck an. — 2. Von den untersuchten organischen Lösungsmitteln Methanol, Äthanol und Isopropanol in 50%iger wäßriger Lösung bewirkt Methanol (durch Erhöhung der Flammentemperatur) die höchste Intensitätssteigerung der Emission gegenüber reinem Wasser als Lösungsmittel, und Isopropanol die geringste. Mit zunehmendem Alkoholgehalt der Lösung nimmt die Intensität der Lichtemission stark zu. — Die Bestimmung von 0,1 μg Ca/ml oder 1 μg Mg/ml kann in alkoholischer Lösung genau durchgeführt werden. — 3. Säuren (HCl, HNO_3, H_2SO_4) senken die Lichtemission beider Metalle, wobei Schwefelsäure stärker wirkt als Salz- oder Salpetersäure. Innerhalb gewisser Konzentrationsbereiche der Säuren bleiben die Intensitäten der Lichtemission praktisch unverändert. Dies gilt z. B. für Calcium im Bereich von 0,1—1,5 n Salzsäure, 1,5—5 n Salpetersäure oder 0,5—2 n Schwefelsäure. Für Magnesium sind die höchst zulässigen Konzentrationen 3 n Salzsäure, 1,5 n Salpetersäure und 0,5 n Schwefelsäure. — 4. Bei Calcium senken Al, Cu, Fe, Na, K und PO_4^{3-} die Emission, während Ba und Mg sie steigern. Die Störungen sind bei Al und PO_4^{3-} am stärksten. Bei Magnesium tritt Emissionsschwächung durch Al, Cu, Na, Mn, P und K ein, während Ba, Ca und Fe eine Steigerung hervorrufen. H. Kurtenacker

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die *flammenphotometrische Bestimmung von Magnesiumverbindungen* befassen sich E. Pungor und I. Konkoly-Thege[1] mit dem Studium des Molekülspektrums von Magnesium, da die Atomlinie des Magnesiums der Wellenlänge 2852,1 Å in der Knallgasflamme nicht intensiv ist und die Temperatur der Flamme nicht genügt, um andere Linien anzuregen. Der Charakter der Emissionskurven zwischen 3600—4000 Å ist für verschiedene Mg-Salze gleich, die Intensität der Emission hängt aber von der Art des Anions ab. Das Spektrum stammt von demselben Stoff, dem Magnesiumoxyd, das mit verschiedener Bildungsgeschwindigkeit aus den Salzen entsteht. Äthanol, Methanol und Überchlorsäure erhöhen die Emission infolge Erhöhung der Flammentemperatur. Am wenigsten vermindert die Emission Salzsäure, stärker Essigsäure, Salpetersäure, Oxalsäure und Schwefelsäure. In Gegenwart verschiedener Anionen kann Magnesium nur dann bestimmt werden, wenn die Vergleichslösung dieselben Anionen enthält bzw. wenn von dem betreffenden Anion ein großer Überschuß zugegeben wird. Mit Ausnahme von Lithium stören Alkalimetalle, außerdem stört Calcium, doch kann die Magnesiumbestimmung durch Messen der Lichtstärke bei zwei verschiedenen Wellenlängen (3710 und 3500 Å) und Korrektionsrechnung durchgeführt werden. J. Plank

Geringe Mengen Magnesium können nach Ch. K. Mann und J. H. Yoe[2] mit *Natrium-1-azo-2-hydroxy-3-(2,4-dimethylcarboxanilido)-naphthalin-1'-(2-hydroxybenzol-5-sulfonat)* (I) spektrophotometrisch bestimmt werden. 0,5 bis 10 μg Mg lassen sich noch bei einer Verdünnung von 1:50 000 000 erfassen. Die Methode wurde zur Analyse von *Blutasche* und *Kalkstein* angewandt. — *Ausführung.* Zu 5 ml der Reagenslösung (0,15 mg I in 1 ml 95%igem Äthanol) gibt man höchstens 5 ml der gegen Phenolphthalein eben sauer reagierenden Probelösung mit 0,5—10 μg Mg, versetzt mit 0,5 ml einer 0,08 m Boraxlösung und verdünnt mit 95%igem Alkohol im Meßkolben auf 25 ml. Frühestens nach

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 17—26 (1956) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.). Univ. Budapest.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 202—205 (1956). Univ. Charlottesville, Va. (USA).

30 min mißt man die Extinktion der roten Lösung bei 510 mμ gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit. Mit bekannten Mengen Mg wird eine Eichkurve, am besten für jede neue Reagenslösung, aufgestellt. — Bei Gegenwart von Calcium wird der Gehalt daran auf 0,4—12 ppm eingestellt, die Eichkurve unter den gleichen Bedingungen aufgenommen und vor der Messung wird mindestens 1 Std gewartet. Die beiden Ionen können auch durch den Ionenaustauscher Dowex 50—X12 in schwach saurer Lösung getrennt werden.— Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni und Zn lassen sich durch Extraktion ihrer Oxinate mit Chloroform abtrennen. Man stellt mit einer Hydrogencarbonatlösung etwa p_H 7 ein, schüttelt 5 mal mit einer 5%igen Lösung von Oxin in Chloroform und 2 mal mit 5 ml Chloroform aus und kann dann Mg im wäßrigen Anteil ermitteln. Fe^{III} extrahiert man am besten bei p_H 3.

G. Denk

Barium. E. J. Bogan und H. V. Moyer[1] beobachteten, daß bei der *Sulfatfällung* mit alten Bariumchloridlösungen bedeutend größere Niederschlagsteilchen von Bariumsulfat entstehen, als wenn frisch hergestellte Bariumchloridlösung (40—50 g/l) zur Fällung verwendet wird. Die gleichen, größeren Teilchen entstehen auch, wenn die frisch hergestellte $BaCl_2$-Lösung durch eine sehr feinporige Glas- oder Porzellanfritte filtriert wird. Zur Erklärung wird angenommen, daß in den frisch bereiteten Lösungen sich noch Aggregate von unvollständig gelöstem Bariumchlorid vorfinden, die als Kristallisationskeime wirken. Beim Altern oder Filtrieren der Lösungen verschwinden die Keime. A. Kurtenacker

Kleine Mengen Barium lassen sich nach K. Rowley, R. W. Stoenner und L. Gordon[2] in Weiterentwicklung der Methode von Manns und Mitarb.[3] durch *photometrische Titration mit Äthylendiamintetraessigsäure* (Komplexon) bestimmen. Verwendet wird das Coleman-Universalinstrument, Modell 14, ein rechteckiges Titrationsgefäß (75 ml) mit einem Lichtweg von 5 cm und Rührer. — *Arbeitsweise.* Den neutralen oder schwachsauren Analysenproben (0,1—5 mg Ba in 15—20 ml) werden nacheinander zugefügt: 5 ml Methanol, 10 ml Puffer p_H 10 (8,25 g NH_4Cl + 113 ml konz. NH_3 auf 1 Liter) und 5 Tropfen Indicatorlösung (50 mg Eriochromschwarz T in 50 ml Triäthanolamin). Man titriert mit einer Standardkomplexonlösung und mißt die Extinktion bei 650 mμ. Den Endpunkt erhält man aus der Titrationskurve (Milliliter gegen Extinktion). Für Mengen unter 1 mg Barium werden 0,002 n, für größere Mengen 0,01 n Komplexonlösungen empfohlen. Sie enthalten jeweils Mg- und Ca-Komplexonat[3]. Die angeführten Ergebnisse sind gut. — Man kann auch größere Mengen Barium (50 mg) bestimmen, doch muß die Titration in diesem Falle mit 0,1 n Komplexonlösung unter Ausschluß von CO_2 in Stickstoffstrom erfolgen. H. Specker

Zink, Cadmium. W. M. MacNevin und R. D. McIver[4] haben über die gleichzeitige *coulogravimetrische Bestimmung von Zink und Cadmium* an der Quecksilberkathode berichtet. — *Vorschrift.* Das reine Quecksilber wird gewaschen, zweimal mit Aceton behandelt und bis zum Verdampfen der Acetonreste sich selbst überlassen. Schließlich wird es gewogen. Mit 2 m Kaliumchloridlösung wird nun erst die Probelösung in die Zelle eingefüllt und gegebenenfalls mit Wasser verdünnt, so daß eine an KCl 1 m Lösung entsteht. Mit Stickstoff wird von Sauerstoff befreit (5 min),

[1] Analyt. Chemistry 28, 473—476 (1956). State Univ., Columbus, Ohio (USA).

[2] Analyt. Chemistry 28, 136 (1956). Brookhaven Nation. Lab., Upton, Long Island, N. Y. und Univ. Syracuse, N. Y. (USA).

[3] Manns, T. J., M. U. Reschovsky und A. J. Certa: Analyt. Chemistry 24, 908 (1952); vgl. diese Z. 137, 455 (1952/53).

[4] Analyt. Chemistry 27, 1994—1995 (1955). State Univ., Ohio (USA).

schließlich das Quecksilber zugegeben und, gegen eine Silberanode geschaltet, mit konstanter Spannung (Potentiostat) elektrolysiert. Das Kathodenpotential wird auf —1,45 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode mit Elektrolytbrücke eingestellt. Lösung und Kathodenquecksilber werden getrennt kräftig gerührt, letzteres mit 250 U/min. Der Stickstoffstrom bleibt eingeschaltet. Sobald die Stromstärke auf 0,2—0,6 Milliamp. absinkt, ist die Elektrolyse beendet. Dann wird ein in Reihe geschaltetes Coulometer (0,25 m Kaliumdichromatlösung; 0,1739 ml Sauerstoff und Wasserstoff $\pm$ 0,2% je Coulomb) abgelesen, das Quecksilber entnommen, gewaschen, mit Aceton getrocknet und gewogen. Mit dem gleichen Quecksilber wird direkt im Anschluß zur Ermittlung des Grundstroms ein Blindversuch über die gleiche Elektrolysierzeit ausgeführt. Aus Strommenge und Gewichtsänderung des Quecksilbers können der Zn- und Cd-Gehalt berechnet werden. Der Absolutfehler liegt unter 1%. K. Cruse

Die Trennung des Zinks und Cadmiums voneinander und von anderen Metallen läßt sich nach S. Kallmann, C. G. Steele und N. Y. Chu[1] mittels Anionenaustausches durchführen, weil die beiden Metalle Chlorokomplexanionen bilden und diese von einem Anionenaustauscher gebunden werden. Die beste Adsorption des Zinks und Cadmiums erfolgt aus 0,12 n Salzsäure, die 100 g Natriumchlorid im Liter enthält (Reagens I). In diesem Medium werden die meisten Elemente, die mit Zink und Cadmium in Metallen und Mineralen vergesellschaftet vorkommen, nicht vom Austauscher gebunden. 2 n Natronlauge, die 20 g Natriumchlorid im Liter enthält (Reagens II), eluiert das Zink quantitativ, während das Cadmium haften bleibt und endlich mit 1 n Salpetersäure abgelöst wird. — Der Austauscher Dowex 1 (200—400 mesh, 8—10% vernetzt) wird in der Chloridform benutzt. Feinste Partikel werden abgeschlämmt und organische Verunreinigungen durch Behandlung mit 1 n Salpetersäure entfernt. Für verschieden große Mengen der zu trennenden Metalle werden verschieden große Säulen benutzt, die in Anlehnung an Hague u. Mitarb.[2] gebaut sind. — *Arbeitsvorschrift.* Der Austauscher wird in der Säule mit Reagens I vorbehandelt. Das Probematerial wird in Chlorid oder Sulfat übergeführt, und diese Salze werden in möglichst wenig Reagens I gelöst. Die Lösung wird auf die Säule gebracht und einlaufen gelassen. Dann läßt man I mit einer Geschwindigkeit von 3—4 ml/min nachlaufen. Für eine Makrosäule von 2,5 cm Durchmesser genügen etwa 400 ml, um etwa 1 g nichtgebundene Metalle aus der Säule auszuwaschen. Nun läßt man zur Elution des Zinks Reagens II durchlaufen und wechselt die Vorlage, sobald die Lauge die halbe Säule durchlaufen hat (kenntlich am Farbwechsel des Harzes). Die Elution des Zinks wird durch Prüfung des Durchlaufes mit Benzotriazol verfolgt. Gebildete Niederschläge (als Zeichen unvollständiger Elution) werden gesammelt und mit Salpetersäure und Schwefelsäure abgeraucht. Deren Lösung wird mit dem Durchlauf vereinigt. Nach der Elution des Zinks wird die Säule mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Danach wird das Cadmium mit 1 n Salpetersäure eluiert. Die Cadmiumlösung wird mit Schwefelsäure und Perchlorsäure zur Zerstörung organischer Substanz abgeraucht. Cadmium und Zink werden je nach ihrer Menge in bekannter Weise ermittelt. Der Austauscher wird durch Behandlung mit Reagens I regeneriert. — *Störungen* treten nicht auf bei Anwesenheit von Sulfat und von Fe^{III}, Mn, Al, Be, Ni, Co, Cr, Cu, Ti, Seltenen Erden und Erdalkalien, die sämtlich vom Austauscher in Reagens I nicht gebunden werden und im Durchlauf bestimmt werden können. Arsen, Antimon und Zinn können durch Brom-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 230—233 (1956). Ledoux & Co., Teaneck, N. J. (USA).

[2] Hague, J. L., Maezkowske, E. E. and H. A. Bright: J. Res. nat. Bur. Standards **53**, 353 (1954).

wasserstoff in schwefelsaurer Lösung vertrieben werden. Größere Mengen Blei sollten als Sulfat entfernt werden, ebenso größere Mengen Wismut als Sulfid. — Das Verfahren arbeitet mit großer Genauigkeit. R. KLEMENT

Einen Tüpfelnachweis für 0,002 μg Bor auf Filterpapier beschreibt S. MUTO[1]. Man bringt zunächst auf das Papier einen Paraffinring vom inneren Durchmesser 5 mm und äußeren Durchmesser 9 mm. Dieser Ring verhindert das Breitfließen des Tropfens und erhöht somit die Erfassungsgrenze der Farbreaktion mit *Curcumin* um das Zehnfache. Bei Zusatz von Oxalsäure erhält man nochmals eine zehnfache Steigerung der Erfassungsgrenze und erreicht somit die oben angegebene Empfindlichkeit von 0,002 μg Bor bei der Grenzkonzentration 1:10000000. K. BRODERSEN

Die colorimetrische Bestimmung von Dekaboran mit Hilfe von N,N-Diäthylnicotinamid durch Bildung eines orangeroten Komplexes mit einem breiten Absorptionsmaximum zwischen 430 und 500 mμ beschreiben D. L. HILL, E. I. GIPSON und J. F. HEACOCK[2]. Man gibt 5 ml einer 25%igen wäßrigen Lösung von N,N-Diäthylnicotinamid zu 0,5 ml einer Dekaboran enthaltenden Probe. Nach 90 min hat sich die orangerote Färbung voll ausgebildet und die Messung kann bei 430 mμ gegen Blindansatz ausgeführt werden. Die Eichkurve mit 20—240 μg Dekaboran/ml verläuft geradlinig. Man stellt sie durch entsprechende Verdünnung einer Stammlösung von 50 mg Dekaboran in 100 ml Cyclohexan auf. Obwohl Dekaboran in Wasser unlöslich ist, können Lösungen von 1%iger Gelatine oder unverdünntem Blutplasma beständige Dispersionen bis zu 1 mg Dekaboran/ml bilden. Diese Dispersionen geben unmittelbar nach der Herstellung unter Berücksichtigung eines Blindwertes dieselben Extinktionswerte wie die äquivalenten Dekaboranlösungen in Cyclohexan. Borsäure, Borax, Diborane, Pentaborane und Proteine stören die Bestimmung nicht. H. POHL

Scandium kann nach K. L. CHENG und T. R. WILLIAMS jr.[3] komplexometrisch mit dem von K. L. CHENG und R. H. BRAY[4] in die Analyse eingeführten 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) als Indicator titriert werden. Die Lösung wird mit einem Überschuß von Komplexon versetzt und mit Kupfersulfat zurücktitriert. Cu, Ni und Co stören stark, Zn, Al, Th, Cr^{III}, U^{VI}, Pb und Cd weniger, Erdalkalien gar nicht. — *Ausführung.* Zur Probelösung mit 3—10 mg Sc gibt man so viel 2 n Natronlauge, bis ein Niederschlag ausfällt, den man mit Eisessig eben wieder in Lösung bringt, stellt p_H 2,5 ein und gibt 6 Tropfen einer 0,01%igen Lösung von PAN in Methanol und einen Überschuß von 0,01 m Komplexonlösung hinzu. Man titriert mit 0,01 m Kupfersulfatlösung zurück bis zum Umschlag von Gelb nach Purpurrot. G. DENK

Die thermogravimetrische Pyrolyse der Chelate von Scandium, Thorium und Uran(VI) mit Oxin, 5,7-Dichloroxin und 5,7-Dibromoxin wurde von W. W. WENDLANDT[5] mit Hilfe einer früher[6] beschriebenen Thermowaage untersucht. Die Chelate entsprechen der allgemeinen Formel $Me(Ox)_n \cdot HOx$, worin Me das Metall, n seine Wertigkeit und HOx Oxin bzw. eines seiner Derivate bedeuten. — *Scandiumoxinat* beginnt bei 125° C zu zerfallen, die Dihalogenoxinate verlieren

[1] Jap. Analyst **4**, 572—574 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Gumma Univ., Kiriu, Gumma Pref. (Japan).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 133—134 (1956). Army Chem. Center, Md. (USA).

[3] Chemist-Analyst **44**, 96—98 (1955). Univ., Storrs, Connecticut (USA).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 782 (1955); vgl. diese Z. **149**, 138 (1956).

[5] Analyt. Chemistry **28**, 499—501 (1956). Technol. College, Lubbock, Tex. (USA).

[6] WENDLANDT, W. W.: Analyt. Chemistry **27**, 1277 (1955). vgl. diese Z. **150**; 227 (1956).

schon zwischen 85 und 125° C an Gewicht. Ohne Zwischenbildung des normalen Chelates $Sc(Ox)_3$ hinterbleibt in allen Fällen bei etwa 600° C das Oxyd Sc_2O_3. Für die Scandiumbestimmung fällt man am besten das Oxinat und wägt es nach dem Trocknen bei höchstens 125° C. Die Dihalogenoxinate sind wegen ihrer geringeren thermischen Beständigkeit und der schwierigen Herstellung als Wägungsformen nicht zu empfehlen. — Bei den *Thoriumchelaten* besitzt das normale Oxinat $ThOx_4$ einen Beständigkeitsbereich zwischen 250° C und 310° C; ThO_2 entsteht bei 600° C. Die Dihalogenoxinate sind ungefähr ebenso beständig wie die Oxinate. — *Uran(VI)-Chelate.* Die Oxinverbindung, $UO_2 \cdot Ox_2 \cdot HOx_1$, geht bei 230° C in das normale Chelat, $UO_2 \cdot Ox_2$, über, das bis 380° C beständig ist. Von 450° C an bildet sich U_3O_8. Die Dihalogenoxinate sind weniger beständig als das Oxinat.

A. Kurtenacker

Seltene Erden. *Die komplexometrische Bestimmung* kann nach G. Brunisholz und R. Cahen[1] in schwach saurem Medium mit einem Mischindicator aus Alizarinsulfonat und Methylenblau durchgeführt werden. Mg und Ca stören nicht, wohl aber Al und Fe; die Fehler betragen etwa ± 0,5 %. — *Ausführung.* In der Lösung der Chloride, die bis zu 50 mg Seltene Erden in 2—300 ml enthalten kann, stellt man p_H 4 ein, indem man mit verd. Ammoniak neutralisiert und dann 5 ml einer Pufferlösung (77 g Ammoniumacetat in 1000 ml 1 n Essigsäure) hinzufügt. Anschließend gibt man 10—15 Tr. der Indicatorlösung (45 ml 0,5%ige Lösung von Ammonium- oder Natrium-alizarinsulfonat + 15 ml 0,1%ige Methylenblaulösung) dazu und titriert nahe bei Siedetemperatur mit einer 0,01 n Lösung von Ammoniumäthylendiamintetraacetat. Beim Äquivalenzpunkt schlägt die Farbe nach grün um, nachdem sie sich schon kurz vorher von rotviolett nach grau verändert hatte.

G. Denk

Zur Abtrennung sehr kleiner Mengen Seltener Erden (0,0001%) von Thoriumnitrat beschreiben M. W. Lerner und G. J. Petretic[2] eine *Extraktionsmethode mit „Pentaäther"* (Dibutoxytetraäthylenglykol). Die Methode benötigt 4 Std und führt zu 90—96%iger Abtrennung der Spuren der Seltenen Erden vom Thorium. — *Ausführung.* Zu 300 ml eines mit Diäthyläther gesättigten „Pentaäthers[3]" gibt man in einem Scheidetrichter (500 ml) 50 g des zu untersuchenden Thoriumnitrattetrahydrats und 7 ml konz. Salpetersäure, schüttelt, bis sich das Salz gelöst hat, gibt die wäßrige Phase in einen 250 ml-Scheidetrichter, wäscht die organische Phase mit 15 ml 8 m Salpetersäure, vereinigt die wäßrigen Phasen und verwirft die organische Phase. Man extrahiert die wäßrige Phase anschließend mit 200 ml frisch bereitetem, mit Diäthyläther gesättigtem „Pentaäther", gibt die wäßrige Phase in ein 150 ml-Becherglas, wäscht die organische Phase mit 10 ml Salpetersäure, verwirft die organische und vereinigt die wäßrigen Phasen. Nach dem Verdünnen auf 100 ml gibt man 10 ml Eisessig zu, bringt mit konz. Ammoniak auf p_H 1,5, kühlt im Eisbad, fügt 3 g Oxin zu, bringt unter Kühlung auf p_H 4,2, gibt alles in einen 250 ml-Scheidetrichter, extrahiert 5mal mit je 10 ml einer Oxinlösung in Chloroform (10 g in 50 ml) und wäscht 2mal mit je 25 ml Chloroform. In einem 250 ml-Becherglas fügt man zur wäßrigen Lösung 1 mg Lanthan als Träger und 50 µg Titan, das als Vergleichssubstanz bei der anschließenden spektralanalytischen Bestimmung dient, fügt 10% des Volumens an Ammoniak zu, erhitzt

[1] Helv. chim. Acta **39**, 324—325 (1956). Univ. Lausanne (Schweiz).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 227—229 (1956). Atom. Energy Commission, New Brunswick, N. J. (USA).

[3] Peppard, D. F., G. Asanovich, R. W. Atteberry, M. V. Gergel, A. W. Gnaedinger, O. DuTemple, G. W. Mason, V. H. Meschke, E. S. Nachtman und I. O. Winsch: U.S. Atom. Energy Commission, Report ANI-4789 (1952).

bis die Fällung sich zusammenballt, filtriert die heiße Lösung (Whatman Nr. 42) und verglüht im Platintiegel zu den Oxyden, die der Spektralanalyse unterworfen werden.

Zur Abtrennung von Praseodym aus Gemischen mit Neodym verwendet S. Misumi[1] die elektrolytische Oxydation in geschmolzenem Kaliumhydroxyd, das eine kleine Menge Wasser enthält. Das Praseodym-Neodymgemisch soll bis auf mindestens 50% Praseodym durch bisher übliche Methoden angereichert sein. Bei der elektrolytischen Oxydation entstehen höhere Praseodymoxyde, die höchstens noch 5% Neodymoxyd enthalten. K. Brodersen

Die radiochemische Abtrennung von Aktinium und seinen Zerfallsprodukten mit Hilfe von Bleisulfat im Rattenurin beschreiben N. E. Rogers und R.M. Watrous[2]. Sie geben folgende *Arbeitsvorschrift:* Etwa 120 ml Urin werden mit 60 ml konz. Salpetersäure fast zur Trockne gedampft. Das Eindampfen wird mit kleinen Mengen HNO_3 wiederholt, bis die Lösung klar ist und die Urinsalze weiß geworden sind. Man löst den Trockenrückstand in 10—15 ml verdünnter Salpetersäure, dampft nochmals zur Trockne, nimmt mit 100 ml 0,1 n Salpetersäure auf und fügt langsam 3 ml konz. Schwefelsäure zu. Die Lösung wird auf 75° C erhitzt und unter mechanischem Rühren tropfenweise mit 0,5 ml einer Lösung aus 32 g $Pb(NO_3)_2$ in 100 ml Wasser versetzt. Man rührt weitere 30 min bei 75° C und bringt mit Wasser auf ein Volumen von etwa 100 ml. Man läßt mindestens 4 Std. besser über Nacht bei 60—65° C unter gelegentlichem Rühren stehen, kühlt dann und zentrifugiert das Bleisulfat gegebenenfalls unter Zusatz eines Netzmittels (Aerosol, 5%ige Lösung) quantitativ ab. Das Bleisulfat wird in 15 ml konz. Salzsäure auf dem Dampfbad gelöst, die Lösung zur Trockne gedampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung in das ursprüngliche Becherglas zurückgespült. Man bringt nun die etwa 50 ml betragende Lösung mit verdünntem Ammoniak auf p_H 3,0—3,5, sättigt heiß mit H_2S, fügt 50 ml kaltes Wasser zu, leitet weiter H_2S ein, bis sich der Niederschlag zusammenballt und zentrifugiert. Der PbS-Niederschlag wird 2mal mit je 5 ml H_2S-Wasser gewaschen, in wenig heißer konz. Salzsäure aufgenommen, zur Trockne gedampft, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und wie beschrieben nochmals mit H_2S gefällt. Die vereinigten Filtrate prüft man auf Vollständigkeit der Fällung und dampft sie dann zur Trockne. Die PbS-Fällungen werden verworfen. Der Rückstand der eingedampften Filtrate wird mit 10 ml konz. Salpetersäure aufgenommen, die Lösung wird auf 2—3 ml eingedampft und dann im 10 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Aliquote Anteile dieser Lösung werden auf einem Zählschälchen aus rostfreiem Stahl zur Trockne gedampft (Ultrarotlampe). Die Menge soll so groß sein, daß 1000—50000 Imp. je Minute gezählt werden. Nach dem Eindampfen läßt man 3—4 Std stehen, damit sich das radioaktive Gleichgewicht einstellt. Dann wird die α-Aktivität gezählt. — Das Verfahren gestattet 90% des im Urin vorhandenen Aktiniums zu erfassen.
F. Weigel

Gallium. I.-M. Ladenbauer und O. Slama[3] bestimmen Gallium mit Dibromoxin (5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin) wie folgt: Die Galliumchloridlösung wird mit einer Mikropipette in eine Porzellanschale eingemessen und nach Zugabe von 0,5 ml

---

[1] Jap. Analyst 4, 549—552 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Yamagata Univ. (Japan).

[2] Analyt. Chemistry 27, 2009-2012 (1955). Monsanto Chemical Co., Miamisburg Ohio (USA).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 1219—1224. Univ. Wien.

10%iger NaCl-Lösung zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 2 ml 0,1 n Salzsäure aufgenommen und die entstandene Lösung mit weiteren 2 ml 0,1 n Salzsäure in ein Schliffgläschen gespült. Hierauf werden 1 ml dest. Wasser, 1 ml 20%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung und 6 ml 0,2 m Kaliumhydrogenphthalatlösung (10,2 g/250 ml H_2O) zugesetzt und schließlich 0,1 ml Dibromoxinlösung (0,25 g mit 20 ml konz. Salzsäure gelöst und auf 100 ml aufgefüllt). Dann wird mit 6 ml doppelt destilliertem Chloroform ausgeschüttelt und sofort die Fluorescenz dieser Ausschüttelung gemessen. (Die Verff. verwenden das lichtelektrische Fluorimeter von Kipp en Zonen, Delft mit Filter B 2.) Es können so Galliummengen von 0,25—1 μg in 6 ml $CHCl_3$ bestimmt werden mit Abweichungen von wenigen Prozenten vom Mittelwert. Folgende Fremd-Ionen stören im Überschuß: Al, Co, Cu^{II}, Fe, Ge, Mo, Pb, Ti, V durch Fluorescenzlöschung. Die Galliumbestimmungsmethode von E. B. Sandell[1] wird überprüft ebenso die von L. K. Bradacs, F. Feigl und F. Hecht[2]. Beide sind weniger geeignet als die hier beschriebene Methode. J. Eisenbrand

N. R. Fetter und D. F. Swinehart[3] beschreiben die *Fällungstitration von Gallium(III) mit Cyanoferrat(II)* und verwenden das *Dead stop-Verfahren* nach C. W. Foulk und A. T. Bawden[4] als Endpunktsanzeige. Auf diese Weise können noch 0,001 m Lösungen bestimmt werden; es fällt weißes $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$. Um eine Reproduzierbarkeit von besser als 1% zu erhalten, muß stets bei gleichen Bedingungen gearbeitet werden. Als optimal wurden gefunden: p_H 2,0 (eingestellt mit HCl, H_2SO_4 oder $HClO_4$); Temperatur 50° C (zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit); eine Potentialdifferenz von 230 mV zwischen den beiden Pt-Elektroden. Der Strom, gemessen mit einem Galvanometer der Empfindlichkeit $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ A/mm, ist bis zum Äquivalenzpunkt praktisch Null und steigt dann steil an. Nach jeder Zugabe von Maßlösung muß Stromkonstanz abgewartet werden ($\sim$ 1 min). Der Verbrauch wird graphisch als Schnittpunkt der beiden Geraden gefunden (verkehrte L-Kurve). Das Verhältnis der Molaritäten von $Ga(NO_3)_3$ zu $K_4[Fe(CN)_6]$ wurde analog der Zusammensetzung des Niederschlags (siehe oben) gewählt (z. B. 10 mmol Galliumnitrat und 7,5 mmol Ferrocyanid). Als Standardlösungen dienten: Galliumnitrat, hergestellt durch Auflösen von p. a. Gallium in Salpetersäure; (p.a.) Kaliumcyanoferrat (II), einmal als Trihydrat umkristallisiert. — Anwesenheit von NH_4^+ bewirkt einen Mehrverbrauch an Maßlösung und soll daher vermieden werden. Das Verhalten weiterer Kationen wurde zwar nicht untersucht, doch kann angenommen werden, daß alle Kationen, die mit Ferrocyanid unlösliche Salze geben, stören. Nelly Konopik

Für die maßanalystische Bestimmung von elementarem Kohlenstoff durch Umsetzung mit Jodsäure beschreibt T. Takagi[5] eine geeignete Apparatur. Die Reaktion wird in phosphorsaurer Lösung vorgenommen; die Dichte der Phosphorsäure soll 1,75 betragen. Mit dieser Säure ist es möglich, *amorphen Kohlenstoff* und *Graphit* auf Grund ihrer verschiedenen Reaktionsfähigkeit nebeneinander zu bestimmen, und ebenso kann annähernd *Aktivkohle oder Acetylenruß* neben *Graphit* ermittelt werden. G. Denk

---

[1] Analyt. Chemistry **19**, 63 (1947); vgl. diese Z. **131**, 53 (1950).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 269; vgl. diese Z. **145**, 207 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 122—123 (1956). Univ. Eugene, Ore. (USA).

[4] J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); vgl. diese Z. **89**, 283 (1932).

[5] Jap. Analyst **4**, 624—627 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. refer.) Univ. Kanazawa (Japan).

Radiokohlenstoff (^{14}C). L. Sverak[1] berichtet zusammenfassend über eine Zählapparatur zur empfindlichen Bestimmung von ^{14}C. Es wird mit einem Geiger-Müller-Zählrohr unter Verwendung von CO_2 als Füllgas gearbeitet[2]. Das näher beschriebene Zählrohr arbeitet mit einem Fülldruck von über 100 Torr mit reinem CO_2 und besitzt einen Konstanzbereich von 400 Volt. Das Zählrohr wird mit einem äußeren Löschkreis betrieben. Zur Verkleinerung des Nulleffektes ist außer einer Bleiabschirmung noch ein Mantel aus Zählrohren, welche mit dem inneren Rohr in Antikoinzidenz geschaltet sind, vorhanden. Die näher beschriebene Antikoinzidenzschaltung (s. auch [3]) entspricht einem modifiziertem Koinzidenzkreis von Bothe. Außerdem werden die Vor- und Nachteile der heute üblichen Methoden zur Bestimmung von kleinen Mengen an ^{14}C besprochen. H. Münzel

Zirkonium. *Die direkte Wägung von Tetramandelat* führen R. B. Hahn und E. S. Baginski[4] nach Fällung aus genügend saurer Lösung durch. Zr wird durch Mandelsäure immer quantitativ gefällt. Infolge Hydrolyse des $Zr(C_8H_7O_3)_4$ hat die Fällung in neutraler oder schwach saurer Lösung wahrscheinlich die Zusammensetzung $ZrO(C_8H_7O_3)_3$ und in etwas stärker saurer Lösung $Zr(OH)(C_8H_7O_3)_2$. Erst bei einer Acidität $\geqq 5$ mol tritt keine Hydrolyse mehr ein. — *Verfahren.* 50 ml einer mindestens 5 m salzsauren Lösung mit 20—30 mg ZrO_2 werden bei 85—90° C tropfenweise unter Rühren mit 25 ml 15%iger (1 m) Mandelsäurelösung versetzt und 45 min auf dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen und Filtrieren wird der Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von $Zr(C_8H_7O_3)_4$, 3mal mit 10 ml 95%igem Alkohol und 2mal mit 10 ml Äther gewaschen, 1 Std bei 110° C getrocknet und als $Zr(C_8H_7O_3)_4$ gewogen. Der Umrechnungsfaktor für ZrO_2 beträgt 0,1771. Der Fehler ist $< 1\%$. Hildegard Pluskal

Eine UV-spektralphotometrische Zirkoniumbestimmung mit Mandelsäure in Gegenwart von Aluminium, Eisen und Titan beschreiben R. B. Hahn und L. Weber[5]. Das Verfahren beruht auf der Fällung des Zirkoniums als Mandelat in salzsaurer Lösung, Lösen des Niederschlages in Ammoniak und Messung der UV-Absorption bei 258 mμ im Maximum des Absorptionsspektrums. — *Arbeitsvorschrift.* Das Zirkonium (0,5—50 mg) wird aus 40 ml 6 n Salzsäure bei 85° C durch tropfenweisen Zusatz von 25 ml 1 m Mandelsäure ($\sim 15\%$ig) unter Rühren gefällt und ½ Std bei dieser Temperatur erhitzt. Nach 24 Std wird durch eine Glasfritte filtriert, 5mal mit 5%iger Mandelsäure in 2%iger Salzsäure, 3mal mit Äthanol und 2mal mit Äther sorgfältig gewaschen. Dann löst man den Niederschlag von der Glasfritte in jeweils 5 ml 6 n Ammoniaklösung (3—4mal), wäscht nach, gibt die Lösung in einen 50 ml-Meßkolben und füllt bis zur Marke auf. Gemessen wird die Absorption gegen eine gleichkonzentrierte Ammoniaklösung bei 258 mμ. (Beckman-Spektralphotometer Modell DU, 1 cm-Küvetten.) Nitrat-Ionen stören durch unvollständige Fällung des Zirkoniums. Größere Mengen als 100 mg Al, 10 mg Fe^{III} und 20 mg Ti^{IV} verursachen größere Fehler. Über die Genauigkeit der Methode (Standardabweichung) und über Vergleiche mit anderen Verfahren liegen keine Angaben vor. H. Specker

---

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1068—1074. Univ. Wien.

[2] Broda, E., und G. Rohringer: Z. Naturforsch. 8 **b**, 159 (1953); Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 634 (1954).

[3] Rohringer, G., L. Sverak, E. Broda und K. Liebscher: Mh. Chem. **86**, 117 (1955).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 45—47 (1956). Wayne Univ., Detroit, Mich.

[5] Analyt. Chemistry **28**, 414—415 (1956). Wayne Univ., Detroit 1, Mich. (USA).

Thorium. *Die spektralphotometrische Bestimmung von Thorium mit Morellin*[1] das mit Th einen orangeroten Komplex bildet, geben B. R. Lakshman Rao und C. C. Patel[2] an. Morellin selbst hat, in 50%igem Alkohol gelöst, das Absorptionsmaximum bei 410 mμ (Coleman-Spektralphotometer Modell 14, mit Purpurfilter PC-4). Das Beersche Gesetz ist hier von 5—110 ppm erfüllt. Zwischen 510 und 600 mμ ist die Absorption gering. Mißt man den Thoriumkomplex (Molverhältnis Morellin/Thorium = 5) gegen eine Morellinlösung der entsprechenden Konzentration, dann treten zwei Absorptionsmaxima bei 420 und 515 mμ auf. Bei dem letzten Maximum wird gemessen. Der p_H-Bereich mit maximaler Komplexstabilität ist von 5 bis 7. Dieser Wert stellt sich mit neutraler Thoriumnitratlösung in 50%igem Alkohol ein. Halbkonzentrierter Alkohol reicht aus; bei geringerem Gehalt fallen der Thoriumkomplex und Morellin teilweise aus. Das Beersche Gesetz ist bei konstantem Molverhältnis 5 zwischen 1,4 und 25 ppm Th erfüllt. Durch differentialphotometrische Messung[3] (rund 9×10^{-5} m Bezugslösung) können bis 60 ppm Th bestimmt werden. Der Fremd-Ioneneinfluß von mehr als 30 Salzen ist untersucht worden; die zulässigen Konzentrationen sind angegeben. Oxalat, Jodat, Phosphat, Fluorid und Carbonat stören selbst in Spuren, da sie Thorium ausfällen. Mittels der Methode der kontinuierlichen Variation des Molverhältnisses bei konstanter Molsumme nach P. Job[4] ergibt sich ein Komplex mit der Zusammensetzung Morellin : Thorium = 4 : 1.

Die photometrische Thoriumbestimmung mit 1-(o-Arsonophenylazo-)2-naphthol-3,6-disulfonsäure (APANS) im Milligrammbereich wird von J. Clinch[5] besonders hinsichtlich der Störungen durch eine Anzahl Kationen und Anionen überprüft. Der rote Komplex (1 Th : 2 APANS) hat sein Absorptionsmaximum bei 545 mμ. Die Färbung ist in der Kälte stabil, weist aber einen positiven Temperaturkoeffizienten auf. Der zulässige p_H-Bereich ist 0,5—1,5 (0,5—4 ml 11,4 n HCl/100 ml Lösung). — *Verfahren.* Die Thoriumlösung (bis 1,3 mg) wird mit Ammoniak (D 0,88, 1 + 1) neutralisiert. Dazu fügt man 10 ml Salzsäure (1 + 4), 5 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung und 15 ml 0,1%ige APANS-Lösung und füllt auf 100 ml auf. Man bringt die Lösung zusammen mit der genau so bereiteten Blindlösung 15 min in einen Thermostat bei 25° C und mißt die Absorption (Hilger Uvispek, 0,2 mm Spaltbreite bzw. Hilger-Spekker-Absorptiometer mit Wratten 77, Ilford 605 und Calorex Filter, Hg 546 mμ). Unter diesen Bedingungen beträgt die Genauigkeit $\pm$ 0,5%. Der störende Einfluß folgender Ionen ist eingehend untersucht und tabellarisch zusammengefaßt. Demnach stören bis zu 5 mg Ce^{III}, La, Sm, Y die Bestimmung von 0—1,3 mg Th nicht merklich. Von den Alkali- und Erdalkali-Ionen wirken besonders Li^+ und Ca^{2+} störend, Na^+, NH_4^+ und Ba^{2+} stören kaum. Nur geringe Störungen verursachen auch Al^{3+}, UO_2^{2+}, Pb^{2+}, Cl^-, NO_3^-. Der schädliche Fluorideinfluß kann durch Al^{3+}-Zusatz beseitigt werden, SO_2, $S_2O_3^{2-}$, CO_2, organische Säuren werden vor der Th-Bestimmung durch Oxydation oder Verflüchtigung entfernt. Sulfat und Phosphat bewirken merkliche Störungen, Sn^{IV}

[1] Rao, P. L. N., D. V. K. Murthy und S. C. L. Verma: Naturwissenschaften **41**, 66 (1954).

[2] Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A, **42**, 317—325 (1955). Inst. of Sci., Bangalore.

[3] Hiskey, C. F., u. Mitarb.; Bastian, R., u. Mitarb.: vgl. diese Z. **130**, 432 (1949/50); **132**, 372 (1951); **134**, 454 (1951/52); **135**, 354, 355, 437 (1952); **136**, 37 (1952); **138**, 115 (1953).

[4] Ann. Chimie **9** (10), 113 (1928). — Vosburgh, W. C., and G. R. Cooper: J. Amer. chem. Soc. **63**, 437 (1941).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 162—171 (1956). Thorium Ltd., Ilford, Essex (England).

Sn^{II}, Zr^{IV}, Ti^{IV}, Fe^{III}, Fe^{II}, U^{IV} sollen abwesend sein. — Auf Grund der Feststellung, daß Thorium mit Oxalat nicht quantitativ ausfällt, wird ein geeignetes Verfahren zur Th-Bestimmung in Monazit (ebenfalls mit APANS) nach vorausgegangenem Perchlorsäureaufschluß mitgeteilt, in dem sich die Fehler gegenseitig kompensieren. Die erhaltenen Ergebnisse sind denen nach anderen Verfahren gegenübergestellt und sind sehr befriedigend. H. Specker

S. K. Datta[1] verwendet *zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Thorium 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure* (TCP) als Fällungsreagens. TCP fällt Thorium quantitativ bei niedrigeren p_H-Werten als 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und erlaubt seine Trennung von einer Anzahl gebräuchlicher Elemente wie Mg, Sr, Ca, Ba, Zn, Co, Ni, Al, Ti, Cr, U und den Cersalzen. Zirkonium und Eisen(III) stören die Bestimmung. — *Arbeitsweise.* In einem 250 ml-Becher wird die Thoriumlösung auf 40 ml verdünnt, gegen Kongorot neutralisiert und mit einer heißen 0,5%igen Lösung von 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure versetzt (das Fällungsreagens soll durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden). In der Kälte bildet sich ein milchigweißer Niederschlag, der sich beim Rühren oder Erwärmen zusammenballt und auf dem Boden des Bechers sammelt. Die Lösung darf nicht zu stark erhitzt werden, da der Niederschlag beim Kochen schleimig und kolloidal wird. Anschließend wird der Niederschlag filtriert (Whatman Nr. 42) und erst mit 0,1%iger Reagenslösung, dann mit heißem Wasser ausgewaschen. Er wird in einem Platintiegel bei 110° C getrocknet, verascht und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. An Stelle der 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure kann auch eine kalte 1%ige Lösung ihres Natriumsalzes verwendet werden. Die Trennung des Thoriums von Cersalzen kann bei p_H 2—3,5 unter Verwendung von TCP mit gleichem Erfolg durchgeführt werden wie mit 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure. Aus einem Schwefelsäureextrakt von Monazitsand, der nach der Methode von B. R. Lakshmana Rao und Bh. S. V. Raghava Rao[2] vorbereitet und gereinigt wird, und der kein Zirkonium und keine Phosphorsäure enthalten darf, wird das Thorium bei p_H 2,6 mit TCP nach dem beschriebenen Verfahren gefällt. Aus einer Lösung, die neben Thorium noch größere Mengen Uran enthält, läßt sich das Thorium durch doppelte Fällung[3] abtrennen. Bei p_H 2,6 wird Eisen (III) gemeinsam mit Thorium bei Verwendung von TCP vollständig gefällt. Nach einer bereits früher beschriebenen Methode[4] lassen sich die beiden Elemente anschließend mit Hilfe von Ammoniumcarbonat trennen.

Zur Bestimmung von Thorium und Zirkonium in Gegenwart von Seltenen Erden, Erdalkalien und Magnesium verwenden A. K. Majumdar und S. Banerjee[5] die schon früher für Metallbestimmungen empfohlene *5,6-Benzochinaldinsäure*[6] als Fällungsreagens. Thorium fällt bei p_H 3,0 quantitativ als $Th(C_{14}H_3O_2N)_4$, während Zirkonium bei p_H 1,8 in Form einer Verbindung ausfällt, deren Zusammensetzung nicht stöchiometrisch ist. Der Niederschlag muß vor dem Wägen

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 39—44 (1956). Government College, Darjeeling (Indien).

[2] J. Indian chem. Soc. **27**, 457 (1950); vgl. diese Z. **134**, 146 (1951/52).

[3] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian chem. Soc. **31**, 929 (1954); vgl. diese Z. **149**, 158 (1956).

[4] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian chem. Soc. **31**, 773 (1954); vgl. diese Z. **149**, 158 (1956).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 306—310 (1956). College of Engng. a. Technol., Bengal, Calcutta (Indien).

[6] Majumdar, A. K., u. Mitarb.: vgl. diese Z. **140**, 63 (1953); **143**, 49 (1954); **145**, 238 (1955); **149**, 152 (1956).

zum Oxyd verglüht werden. Die Seltenen Erden werden bereits bei einmaliger Fällung quantitativ abgetrennt. Die Mitfällung von Magnesium und Erdalkalien wird durch Zugabe von Amoniumchlorid verhindert. — *Arbeitsweise.* Die saure Thorium- oder Zirkoniumlösung wird nach Verdünnen auf 200 ml auf den gewünschten p_H-Wert eingestellt und zum Sieden erhitzt. Zu der heißen Lösung fügt man unter ständigem Rühren tropfenweise 1%ige alkoholische Lösung von 5,6-Benzochinaldinsäure hinzu, bis die Fällung vollständig ist. Man beläßt noch etwa 15 min auf einer Heizplatte, filtriert dann, wäscht mit heißer 1%iger Ammoniumnitratlösung, trocknet, verglüht zum Oxyd und wägt. Soll das Thorium als $Th(C_{14}H_8O_2N)_4$ bestimmt werden, so wird der Niederschlag durch einen GOOCH-Tiegel filtriert, nacheinander mit heißem Wasser, heißem Alkohol und 3mal mit Aceton gewaschen und bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Trennung des Thoriums oder Zirkoniums von den Seltenen Erden (Cer wird mit Wasserstoffperoxyd in die 3wertige Form übergeführt) wird die phosphatfreie Lösung auf 250 ml verdünnt. Man stellt den p_H-Wert bei Th auf die gelbe Farbe von Methylorange ein, bei Zr auf den Farbumschlag von Kresolrot, erhitzt die Lösung zum Sieden und setzt die Bestimmung in der beschriebenen Weise fort. Zur Trennung von den Erdalkalien und Magnesium, die nach den beschriebenen Verfahren erfolgt, werden der Analysenlösung vorher 5 g Ammoniumchlorid hinzugefügt. Die Genauigkeit dieser Methode beträgt nach den mitgeteilten Analysenzahlen einige Zehntel Prozent.

K. MACHNER

Um zur *Extraktion von Thorium und Uran* aus den Ausgangssubstanzen, sowie zur Trennung der beiden voneinander die günstigsten Arbeitsbedingungen zu finden, arbeiteten G. PISH und A. A. HUFFMAN[1] eine *röntgenspektrometrische Analysenmethode* zur quantitativen Bestimmung der beiden Elemente aus, bei der die Ausgangslösung sowie die wäßrige und die organische Phase direkt untersucht werden können. Zur Aufnahme der Proben dienen mit Kühlung versehene Küvetten. Zur Analyse werden die Intensitäten der $L\gamma_1$-Linien von Thorium und Uran mit einem argongefüllten Zählrohr gemessen, und zwar bei der Ausgangslösung und der wäßrigen Phase gegen die Strontium $K\gamma_1$-Linie, in der organischen Phase gegen die Brom $K\alpha_1$-Linie als Bezugslinie, in allen Fällen unter Berücksichtigung der Untergrundkorrekturen. Die Standardproben wurden synthetisch hergestellt, wobei die für die organische Phase durch Ausschütteln mit einer 40%igen Tributylphosphatlösung aus der salpetersauren Ausgangslösung gewonnen wurden, um die gleichen Verhältnisse wie bei der Probe zu haben. Die Zusammensetzung der Rohmaterialien schwankt in weiten Grenzen, die fremden Elemente haben aber keinen merkbaren Einfluß auf die Genauigkeit der Thorium- oder Uranbestimmung. Die gefundenen Eichkurven sind linear in den bearbeiteten Konzentrationsbereichen. (Ausgangslösung: 10—240 mg Th/ml; 0—5 mg U/ml; wäßrige Phase: 1—10 mg Th/ml; organische Phase: 0—50 mg Th/ml und 0—5 mg U/ml). Eine Tabelle zeigt gute Übereinstimmung zwischen röntgenspektrometrisch und chemisch gefundenen Werten. Bei gleicher Genauigkeit wie die der chemischen Analyse liegt der Vorteil der beschriebenen Methode in der Zeitersparnis. Bei rationeller Arbeitsweise können 60 Proben in 8 Std auf ihren Thorium- und Urangehalt untersucht werden.

F. ROSENDAHL

Der Tüpfelnachweis auf Nitrat-Ionen mit Diphenylamin kann nach H. A. SUTER und P. H. SUTER[2] selektiv gestaltet werden, wenn man störende oxydierende Substanzen vorher durch Na_2SO_3 reduziert. Da Nitrat bei Gegenwart von Nitrit

[1] Analyt. Chemistry 27, 1875—1878 (1955). Mound Lab. Monsanto Chemical Co., Miamisburg, Ohio (USA).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1136—1139. Rollins College, Winter Park, Fla.

durch Sulfit ebenfalls reduziert wird, zerstört man anwesendes Nitrit vorher durch festes Natriumazid. Bei Anwesenheit von Jodid, Jodat und Perjodat versagt der Nachweis, da das nach der Reduktion vorliegende Jodid bei Zugabe von Schwefelsäure Jod bildet, dessen dunkelbraune Farbe die Erkennung der Blaufärbung verhindert. In einem Tropfen können 0,5 μg Nitrat in Gegenwart von 500 μg oxydierender Substanz (H_2O_2,ClO_3^-, BrO_3^-, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, Cr^{VI}, Mn^{VII}, V^{V}, Mo^{VI}, W^{VI}, Fe^{III}, Ce^{IV}) nachgewiesen werden. — *Ausführung.* Auf einer Tüpfelplatte fügt man zu einem Tropfen Lösung einige mg festes NaN_3 und 2 Tropfen 6 m Schwefelsäure. Nach beendeter Gasentwicklung versetzt man mit einigen mg festem Na_2SO_3 und 2 Tropfen 6 m Schwefelsäure, mischt und fügt 5—10 Tropfen Diphenylaminreagens zu, das sich bei Anwesenheit von Nitrat blau färbt. — Zur Bereitung des Reagenses werden 250 mg NH_4Cl in 90 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 250 mg Diphenylamin in etwa 100 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Nach dem Abkühlen füllt man mit konz. Schwefelsäure auf 250 ml auf. Hildegard Pluskal

Eine volumetrische Methode zur Schnellbestimmung von Nitrat oder Salpetersäure gibt T. Murakami[1] an. Man fügt zur Untersuchungslösung 20 ml 1 n Eisen(II)-sulfatlösung und 70 ml konz. Salzsäure, kocht 5 min und titriert das gebildete Eisen(III) in der heißen Lösung mit eingestellter Zinn(II)-chloridlösung zurück. Während der ganzen Bestimmung muß in Kohlendioxydatmosphäre gearbeitet werden. Zur Nitratbestimmung in konzentrierten Ammoniumsulfatlösungen muß 12 min gekocht werden. Das Verfahren kann mit einer Korrektur für den N_2O_4-Gehalt auch zur HNO_3-Bestimmung in Salpetersäure-Schwefelsäuremischungen angewendet werden. K. Brodersen

Phosphat. J.-L. Delsal und H. Manhouri[2] diskutieren in einer ausführlichen Arbeit die bekannten *photometrischen Phosphorbestimmungen*; nach einer kritischen Überprüfung der einzelnen Verfahren empfehlen die Verff. den Arbeitsgang von I. Berenblum und E. Chain[3]: In einem graduierten Schütteltrichter wird die neutrale Probe mit bidestilliertem Wasser auf 7,5 ml aufgefüllt; man gibt dann 0,3 ml konz. Schwefelsäure hinzu, 2,5 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung, 10 ml n- oder iso-Butanol und schüttelt vorsichtig, um Emulgierung zu vermeiden. Daraufhin wird die butanolische Phase zweimal mit je 5 ml 1 n H_2SO_4 gewaschen und nach dem Waschen mit 15 ml verd. Zinn(II)-chloridlösung (Lösung von 10 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 25 ml konz. Salzsäure mit 1 n Schwefelsäure auf das 200fache verdünnt) 30 sec geschüttelt. Man läßt die organische Phase in einen 10 ml-Meßkolben ab, spült mit wenig 95%igem Äthanol nach und füllt bis zur Marke auf. Die blaue Färbung wird bei 635 mμ oder 735 mμ gegen eine gleichartig behandelte Blindlösung gemessen. Das Beersche Gesetz ist von 1 bis 10 μg Phosphor erfüllt. Die Empfindlichkeit der Methode läßt sich durch ein kleineres Volumen des Extraktionsmittels um das Doppelte verbessern. Dafür wird eine vereinfachte Arbeitsvorschrift angegeben. Ferner empfehlen die Verff. ein modifiziertes Verfahren nach B. L. Horecker, T. S. Ma und E. Haas[4]. Hierbei wird als Reduktionsmittel Aminonaphtholsulfonsäure verwendet und die zu reduzierende Lösung 15—30 min auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Dann wird mit Butanol extrahiert und in diesem Falle wegen der höheren Extinktion bei 800 mμ gemessen. Weiterhin diskutieren

[1] Jap. Analyst **4**, 630—633 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Kogakuin Univ. (Japan).

[2] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **37**, 1041—1054 (1955). Inst. d'État des Sérums et Vaccins Razi, Hessarek (Iran).

[3] Biochemic. J. **32**, 286, 295 (1938); vgl. diese Z. **134**, 148 (1951); **135**, 318 (1952).

[4] J. biol. Chemistry **136**, 775 (1940); vgl. diese Z. **123**, 366 (1942).

die Verff. die Phosphorbestimmung in organischem Material, Aufschlüsse, chromatographische Trennung u. a. Die Arbeit enthält aber keine neuen Ergebnisse. Für eingehende Unterrichtung muß daher auf das Original und die umfangreiche Literaturübersicht (52 Zitate) verwiesen werden. H. SPECKER

Die Anwendung von kernmagnetischen Resonanz-Spektren zur Analyse der Oxysäuren des Phosphors schlagen C. F. CALLIS, J. R. VAN WAZER und J. N. SHOOLERY[1] vor. Es wird die von J. N. SHOOLERY[2] entwickelte Methodik verwendet. Da, wie die Verff. früher[3] festgestellt haben, isolierte (ortho-), end- und mittelständige PO_4-Tetraeder definierte Resonanzspektren liefern, kann in einem Phosphatgemisch der Gehalt an Orthophosphat, Mittel- und Endgruppen bestimmt werden. Darüber hinaus können auch Hypophosphit, Ortho- bzw. Pyrophosphit (die nach dieser Methode nicht unterschieden werden können) und Hypophosphat erfaßt werden. Vorläufig können nur relativ konzentrierte Lösungen untersucht werden. Kationen außer H^+, Alkali- und Ammonium-Ionen stören und werden vorher mit Kationenaustauschern entfernt. — Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff in den anorganischen Säuren des Phosphors scheint nur eine geringe Verschiebung der Resonanzspitze zu bedingen (z. B. liegt sie beim Mono- und Diamidoorthophosphat sehr nahe bei der des Orthophosphats). — Wegen Einzelheiten sei auf das Original und die von den Autoren angekündigte ausführliche Veröffentlichung verwiesen.

Analyse von Gemischen kondensierter Phosphate durch Ionenaustauschchromatographie. T. V. PETERS jr. und W. RIEMAN III[4] erweitern die früher beschriebene Methode[5], die nur fünf Bestandteile (*Ortho-*, *Pyro-*, *Tri-*, *Trimeta-* und *Tetrametaphosphat*) berücksichtigte, auf Mischungen, die auch *Tetraphosphat* und *Graham-Salz* enthalten. Die Elution aus der Dowex-Säule erfolgt wie früher mit KCl-Lösungen steigender Konzentration, jedoch nicht nur bei p_H 5, sondern auch bei p_H 9. Die Eluierung bei p_H 5 ergibt eine klare Trennung von Ortho-, Pyro-, Tri-, (Tetra- + Trimeta-) und Trimetaphosphat. Im zweiten Fall enthalten die Eluate nacheinander 1. eine Mischung von Ortho- Pyro-, Tri- und Tetraphosphat, 2. Tetrameta- und 3. Trimetaphosphat. (Hier sind also Tetraphosphat und Tetrametaphosphat scharf voneinander getrennt) *Graham*-Salz bleibt in beiden Fällen am Harz, kann aber mit heißer 3 n Salzsäure in Form seiner Hydrolyseprodukte eluiert werden. — *Ausführung.* Als Austauscher dient an Stelle des früher verwendeten Dowex 1-X10 das Harz AG 1-X 8 (Bio-Rad Laboratories), das ein mit Säuren, Basen und komplexbildenden Reagentien sorgfältig gewaschenes Dowex 1 -X8 ist. Die Korngröße, Säulendimensionen und apparativen Einrichtungen sind die gleichen wie in den frühren Arbeiten [5,6]). Die Probe, die von keiner der einzelnen Verbindungen mehr enthalten soll als 0,15 Milliatomen P entspricht, wird in 5 ml auf p_H 5,00 gepufferter 0,250 m KCl-Lösung gelöst. Man läßt durch die Austauschersäule 200 ml des Eluiermittels laufen und gibt dann vorsichtig die zu untersuchende Lösung auf. Die

[1] Analyt. Chemistry **28**, 269—270 (1956). Monsanto Chemical Co., Dayton, Ohio und Vorian Assoc. Palo Alto, Calif. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1400 (1954).

[3] WAZER, J. R. VAN, C. F. CALLIS and J. N. SHOOLERY: J. Amer. chem. Soc. **77**, 4945 (1955).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 131—135 (1956). Rutgers Univ., New Brunswick, N. J. (USA.).

[5] LINDENBAUM, S., T. V. PETERS jr. und W. RIEMAN III: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 530 (1954); vgl. diese Z. **148**, 224 (1955/56).

[6] BEUKENKAMP, J., W. RIEMAN III and S. LINDENBAUM: Analyt. Chemistry **26**, 505 (1954); vgl. diese Z. **146**, 366 (1955).

Fließgeschwindigkeit soll 0,2 ml/min betragen. Man entleert die Säule in einen 250 ml-Meßzylinder, bis der Meniskus etwa 1 mm über dem Harz steht und wäscht die Wände über dem Harz mit dreimal 5 ml derselben 0,250 m KCl-Lösung. Nach jedem Zufügen von Waschlösung zieht man die Flüssigkeit bis auf 1 mm über dem Harz ab. Dann eluiert man mit 220 ml 0,250 m KCl-Lösung, darauf mit 150 ml 0,400 m und schließlich mit 310 ml 0,500 m KCl-Lösung, jeweils auf p_H 5,00 gepuffert. Die Fließgeschwindigkeit beträgt 0,6 cm/min oder 2,3 ml/min. Nacheinander werden Fraktionen von 110, 140, 140, 120 und 170 ml gesammelt, die in dieser Reihenfolge Ortho-, Pyro-, Tri-, Tetra- + Tetrameta- und Trimetaphosphat enthalten. Darauf wird die Säule auf 70—80° C erhitzt (mit Hilfe des Wassermantels), und die Elution wird mit 200 ml 3,0 m Salzsäure fortgesetzt (gleiche Fließgeschwindigkeit wie bisher), wobei hochkondensiertes Phosphat erfaßt wird (Graham-Salz). Die Bestimmung des Phosphatgehaltes der einzelnen Fraktionen erfolgt nach Hydrolyse zu Orthophoshpat photometrisch. Ganz entsprechend verfährt man mit einer zweiten Säule, die zunächst mit 500 ml 0.250 m KCl-Lösung von p_H 9,00 äquilibriert wird (die KCl-Lösung enthält 0,01 ml NH_4Cl und die zum Erreichen von p_H 9,00 notwendige Menge Ammoniak). Die Elution erfolgt zunächst mit 300 ml der 0,250 m KCl-Lösung, dann mit 370 ml 0,500 m KCl-Lösung, p_H 9,00 (und schließlich mit heißer 3 n Salzsäure wie oben). Nacheinander werden Fraktionen von 400 ml, 120 ml und 150 ml gesammelt, die Ortho- + Pyro- + Tri- + Tetra-, Tetrameta- und Trimetaphosphat enthalten. Der maximale absolute Fehler beträgt 1,3%. — Die Eluiervorschrift ist wegen zu erwartender kleiner Unterschiede einzelner Lieferungen von Fall zu Fall etwas abzuwandeln. W. Dewald

Vanadium. Vanadium läßt sich nach A. R. Tourky, I. M. Issa und A. M. Daess[1] auch in kleinen Mengen *potentiometrisch* bestimmen, wenn es als fünfwertiges Ion direkt mit *Wolfram(V)* oder nach R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West[2] mit *Uran(IV)* titriert wird. Verwendet man Wolfram(V)-Lösung, die durch elektrolytische Reduktion von WO_3 in 10 n Salzsäure[3] hergestellt ist, so werden beste Ergebnisse erhalten in 7—8 n Salzsäure bzw. in 0,1—8 n Phosphorsäure. Die Einstellung der Gleichgewichtspotentiale erfolgt bei Raumtemperatur nur langsam (2—10 min), so daß zweckmäßig bei 60° C titriert wird, wo die Zugaben alle 1—3 min erfolgen können. Bei Potentialsprüngen zwischen 50 und 300 mV werden 0,05 bis 0,1 mMol mit einem Fehler von 0,15 bis 0,55% erfaßt. Auch bei Mikrotitrationen ist der Potentialsprung noch deutlich erkennbar: Von 30 μg Vanadium werden 29 μg wiedergefunden. Auch die umgekehrte Titration von W^V mit V^V gelingt auf 0,2% genau (bei Raumtemperatur). Für die Titration mit Uran(IV)-Lösung (durch elektrolytische Reduktion von Uranylchlorid oder -sulfat in 1 n Salzsäure oder 1 n Schwefelsäure hergestellt) wird als beste Methode die Analyse in 2,3 n Salzsäure bei Raumtemperatur oder bei 60° C empfohlen, wobei analoge Genauigkeiten erreicht werden. Auch hierbei erfolgt die Einstellung der Gleichgewichtspotentiale verzögert (1—10 min, je nach Temperatur und reziprok zur Entfernung vom Äquivalenzpunkt). Auch diese Titration kann in beiden Richtungen ausgeführt werden.

I. M. Issa und A. M. Daess[4] haben festgestellt, daß vierwertiges Vanadium in *alkalischer Lösung mit Permanganat* quantitativ oxydiert wird und haben auf

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **75**, 22—28 (1956). Cairo University, Cairo, Giza (Ägypten).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1025 (1954); vgl. diese Z. **145**, 293 (1955).

[3] Tourky, A. R., I. M. Issa u. A. M. Amin: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 168 (1954); vgl. diese Z. **147**, 53 (1955).

[4] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **75**, 51—57 (1956).

Grund dieser Reaktion folgende Daten für die *potentiometrische Vanadiumbestimmung* angegeben: Wird reine Kaliumpermanganatlösung, die mit 5 n Natronlauge auf einen Gehalt von 2,0 n NaOH gebracht ist, zwischen einer Platindrahtelektrode und einer Chrom-Zylinderelektrode mit Vanadium(IV)-Lösung potentiometriert, so wird Permanganat über das Manganat zu MnO_2 reduziert und nach einem Potentialsprung für die Reaktion MnO_4^{2-}/MnO_2 wird bei fortgesetzter Zugabe von V^{IV}-Lösung schließlich ein zweiter Potentialsprung deutlich erkennbar, aus dem der V-Gehalt mit einem Fehler von maximal 1% erhalten wird. Bei Gegenwart von Tellursäure kann in 3,5 n Natronlauge und genauer titriert werden. Der Fehler liegt dann bei maximal 0.5%. In verdünnter V^{IV}-Lösung mit einem Gehalt von 1,0—0,75 n an Natronlauge kann die Reaktion durch Zusatz von Ba^{2+} auf die Manganatstufe begrenzt werden, da dann Manganat (und Vanadat) gefällt wird. Allerdings verläuft die Reaktion nur langsam und der Äquivalenzpunkt wird z. B. in 1 n Natronlauge bei etwa um 3% zu kleinen Werten erreicht. Das gleiche gilt für Titrationen durch direkte Oxydation des Vanadiums bei Zugabe des Permanganats als Maßlösung. Als günstigste Titriermethode wird die Zugabe überschüssigen Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Ba^{2+} oder Tellursäure und Rücktitration des Überschusses mit Thallium(I)-Lösung oder Ameisensäure empfohlen. Mengen von 604 μg bis 11 mg Vanadium werden unter diesen Bedingungen mit einem Fehler $< 1\%$ erfaßt[1]. K. Cruse

Die bromatometrische Bestimmung von Vanadium wird von G. S. Deshmukh und M. G. Bapat[2] auf Grund der Umsetzung mit Hydrazin durchgeführt, die in stark salzsaurer Lösung der folgenden Gleichung entspricht: $4\ VO_3^- + 12\ H^+ + N_2H_4 = 4\ VO^{++} + N_2 + 8\ H_2O$. Hydrazin wird also quantitativ zu Stickstoff oxydiert. Die in schwach schwefelsaurer Lösung beobachteten Nebenprodukte NH_3 und HN_3 entstehen in stark salzsaurer Lösung nicht. — *Ausführung.* Ein aliquoter Teil der Vanadium(V)-Lösung wird in 4—5 n salzsaurer Lösung mit einem Überschuß an Hydrazinsulfatlösung unter Rühren versetzt. Nach 15 min fügt man 2 g Kaliumbromid zu und titriert mit 0.1 n $KBrO_3$-Lösung nach der Dead stop-Methode zurück. Bei der Bestimmung von 20—100 mg V ergeben sich nur Fehler von wenigen Zehntel Milligrammen Vanadium. Hildegard Pluskal

In einer neuen amperometrischen Vanadiumbestimmung von Ch. L. Rulfs, J. J. Lagowski und R. E. Bahor[3] wird als Indicator der Diffusionsstrom verwendet, der bei + 0,65 V durch die Oxydation des ersten überschüssigen Eisen(II)-Ions auftritt, wenn eine Vanadatlösung mit Eisen(II)-sulfat reduziert wird. — *Vorschrift.* 0,2—2 g Probe (0,5 bis über 5% Vanadiumgehalt) werden entweder in 10—50 ml 50%iger Schwefelsäure gelöst oder mit 48%iger Flußsäure (in kleinen Mengen) unter tropfenweiser Zugabe von Salpetersäure aufgelöst und dann mit 10—50 ml 50%iger Schwefelsäure versetzt. Die Probe wird bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eingeengt. Nach Abkühlen wird auf 25—40 ml verdünnt und tropfenweise 1%ige Kaliumpermanganatlösung bis zur Rosafärbung zugegeben. Das überschüssige Permanganat wird mit 2%iger Nitritlösung zerstört, der Nitritüberschuß durch Zugabe von 3—4 g Harnstoff. Je nach erwartetem Vanadiumgehalt wird auf ein bekanntes Volumen zwischen 50 und 500 ml aufgefüllt, so daß die Vanadiumkonzentration mindestens bei $5 \cdot 10^{-4}$ n liegt und 10^{-2} n auf keinen Fall übersteigt.

[1] Weitere analoge Titrationen von Issa, I. M., u. Mitarb. vgl. diese Z. **152**, 284 (1956) und dort angegebene Literatur.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 225—227 (1956). Banaras Hindu Univ., Banaras (Indien).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 84—86 (1956). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).

Die Lösung soll dann 5—10% Schwefelsäure enthalten. Ein aliquoter Teil der Lösung (20—50 ml) wird an der rotierenden Platinelektrode (2 mm lang) bei + 0,65 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode amperometriert. Mit 10fach konz. Eisen(II)-sulfatlösung wird titriert. Da sich ein Entfernen gelösten Sauerstoffs erübrigt, kann der Zeitgewinn dazu verwendet werden, die Einstellung der Gleichgewichte nach den Zugaben von 0,25—0,50 ml in jeweils 0,5—1 min abzuwarten. Diese schnelle Direktbestimmung liefert auf rund 2% genaue Werte, auch bei Gegenwart großer Mengen Fe und Mn, oder der dem Vanadingehalt äquivalenten Mengen Cr^{3+}, Mo^{6+}, W^{6+}. K. Cruse

Die Bestimmung von Schwefelwasserstoff kann nach M. J. Maurice[1] sehr genau durchgeführt werden, indem man das Gas in einer bekannten Menge essigsaurer Kupferacetatlösung absorbiert und das überschüssige Kupfer mit Komplexon III unter Verwendung von Murexid als Indicator titriert. — *Arbeitsweise.* Zwei Gaswaschflaschen werden mit jeweils 25,00 ml 0,02 n Kupferacetatlösung beschickt [1,9964 g $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ werden in Wasser gelöst, mit 120 ml 2 n Essigsäure versetzt und auf 1000 ml aufgefüllt] und an die Apparatur angeschlossen, aus welcher der Schwefelwasserstoff ausgetrieben werden soll. Um die Luft zu verdrängen, leitet man durch die Apparatur etwa 15 min lang einen Stickstoffstrom. Anschließend wird die auf ihren H_2S-Gehalt zu untersuchende Gasprobe langsam durch die Kupferacetatlösung geleitet. Nach Beendigung der Absorption spült man den Inhalt der Waschflaschen in einen 200 ml-Meßkolben, füllt mit Wasser zur Marke auf und filtriert durch ein Faltenfilter. Die ersten 25 ml des Filtrats werden verworfen. Vom folgenden Filtrat werden 100 ml mit 20—30 mg Weinsäure, 100 mg Indicator (Gemisch von 100 mg Murexid mit 20 g Natriumchlorid) und soviel 4 n Ammoniak versetzt, daß die Lösung eben grün ist. Man fügt noch 3 Tropfen 4 n Ammoniak hinzu und titriert die Lösung mit 0,02 n Komplexonmaßlösung auf eben Violett. Die maximal zulässige Differenz zwischen aufeinanderfolgenden Doppelbestimmungen beträgt 0,2 mg H_2S. Das beschriebene Verfahren eignet sich zur Bestimmung von 0,5—10 mg H_2S in Gasen, die weder mit Kupferacetat noch mit Schwefelwassertoff reagieren. K. Machner

Sulfat. *Zur maßanalytischen Bestimmung* fällen H. Nakata und Y. Kusaka[2] zunächst mit einer bekannten überschüssigen Menge Bariumchlorid und fügen dann eine gemessene überschüssige Menge Natriumpalmitatlösung hinzu, um die in der Lösung verbliebenen Barium-Ionen als Bariumpalmitat auszufällen. Man läßt den Niederschlag in Alkohol altern und filtriert. Zum Filtrat gibt man ein gleiches Volumen Benzol und bestimmt das überschüssige Natriumpalmitat durch Titration mit eingestellter Säurelösung unter Verwendung von 2,4- oder 2,6-m-Dinitrophenol als Indicator. Der Titrationsendpunkt kann auch mit Hilfe einer Antimonelektrode potentiometrisch ermittelt werden. Das beschriebene Verfahren eignet sich zur Mikrobestimmung von 1—10 mg Sulfat. K. Machner

Die Bestimmung kleiner Mengen Sulfat führt E. E. Archer[3] durch *Reduktion zu Schwefelwasserstoff und Titration mit Quecksilber- oder Cadmiumsalzen mit Dithizon als Indicator* durch. — *Ausführung.* Als Reduktionsmittel des Sulfats dient eine Mischung aus 100 ml Jodwasserstoffsäure (1,7), 25 ml 50%iger unterphosphoriger

[1] Chem. Weekbl. 52, 122 (1956), Analyt. Centraal Lb., Algemene Kunstzijde Unie N. V. (Holland).

[2] Jap. Analyst 4, 621—623 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Konan Univ. Kobe (Japan).

[3] Analyst (London) 81, 181—182 (1956). The Distillers Comp., Ltd., Great Burgh, Epsom, Surrey (England).

Säure, 100 ml konz. Salzsäure und 50 ml Jodwasserstoffsäure (1,9), die unter Durchleiten von Stickstoff 1,5 Std am Rückflußkühler gekocht wird. Die Bruchteile eines Milligramms enthaltende Sulfatlösung (meist 0,2 ml) wird unter N_2 in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen mit 5 ml der Reduktionslösung gekocht. Der entweichende Schwefelwasserstoff wird in einem an den Kühler angeschlossenen Röhrchen, das 3 ml 1 n Natronlauge, 3 ml Aceton und einige Mikrogramme Dithizon enthält, absorbiert und durch 0,001 m Quecksilberacetatlösung bis zum Farbumschlag von Gelb nach Rot titriert. Vom Beginn der Schwefelwasserstoffentwicklung an soll noch 20 min gekocht werden. 6—128 μg Sulfat wurden mit einem Höchstfehler von 2—3% wiedergefunden. HILDEGARD PLUSKAL

Zur Schnellbestimmung von Alkali- und Ammoniumsulfat titriert T. MUKOYAMA[1] in der Wärme mit einer 0,3 n Bariumchloridlösung unter Verwendung von Natriumrhodizonat-Reagenspapier als Indicator. — *Ausführung.* 0,4—0,5 g der Probe löst man in 100 ml Wasser und titriert bei 90—100° C. Saure oder alkalische Lösungen müssen vorher mit Ammoniak oder Essigsäure gegen Methylrot neutralisiert werden. Gegen Ende der Titration giht man die Maßlösung nur noch tropfenweise zu und ermittelt den Äquivalenzpunkt durch Tüpfeln auf dem Reagenspapier (Rosafärbung). Die Lösung muß dabei noch eine Temperatur von mindestens 60° C haben. Man kann auch einen Überschuß an Bariumchloridlösung zugeben und mit 0,3 n Ammoniumsulfatlösung zurücktitrieren, bis beim Tüpfeln eben keine Rosafärbung mehr auftritt. — Das Verfahren wird zur $(NH_4)_2SO_4$-Bestimmung in Düngemitteln empfohlen. G. DENK

Selen, Tellur. *Zur maßanalytischen Bestimmung von Selen in raffiniertem Selen, Eisenselenid, Natriumselenit und -selenat* verwenden S. BARABAS und W. CH. COOPER[2] eine Modifikation der Methode von W. T. SCHRENK und B. L. BROWNING[3]. In den Proben wird das Selen zunächst in die vierwertige Stufe übergeführt und dann mit Permanganat oxydiert. Der Überschuß daran wird mit MOHRschem Salz zurücktitriert. — *Ausführung. Natriumselenit* löst man in heißem Wasser, *metallisches Selen* in einer Mischsäure aus Wasser, Salpetersäure und Schwefelsäure (1 : 1 : 1) und erhitzt knapp zum Sieden. Beide Lösungen verdünnt man im Meßkolben auf 500 ml, säuert 25 ml davon (bei Selenit 50 ml) mit 20 ml 18 n Schwefelsäure an, verdünnt mit 100 ml Wasser und gibt 12 g $Na_2HPO_4 \cdot 7\,H_2O$ hinzu (um die Abscheidung von Mangandioxyd zu verhindern). Dann läßt man 20 ml 0,1 n Permanganatlösung zufließen und titriert den Überschuß nach 30 min mit einer 0,1 n Eisenammoniumsulfatlösung zurück. Kurz vor dem Endpunkt gibt man 1 Tropfen einer Lösung von o-Phenanthrolin als Indicator hinzu. — *Natriumselenat* löst man unter Erwärmen in 15 ml 18 n Schwefelsäure, füllt im Meßkolben auf 250 ml auf und gibt zu 25 ml davon 1 g Hydroxylammoniumchlorid. Man kocht 10 min, löst das ausgeschiedene Selen in 20 ml der Mischsäure und arbeitet weiter wie oben beschrieben. — *Eisenselenid* löst man in 30 ml heißer Mischsäure, kocht gelinde, bis sich die ersten Kristalle von Eisen(III)-sulfat ausscheiden, verdünnt mit 50 ml Wasser, füllt im Meßkolben auf 250 ml auf und titriert 25 ml davon. G. DENK

Zur gravimetrischen Bestimmung von Selen und Tellur untersuchen H. GOTÔ, Y. KAKITA und S. SUZUKI[4] die Eignung einiger niederwertiger Metall-Ionen als

[1] Jap. Analyst 4, 558—563 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Yamanashi (Japan).

[2] Analyt. Chemistry 28, 129—130 (1956). Canadian Copper Refiners, Ltd., Montreal East, Quebec (Canada).

[3] J. Amer chem. Soc. 48, 2550 (1926); vgl. diese Z. 71, 467 (1927).

[4] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, 7, 23—28 (1955). Res. Inst. Iron, Steel and other Metals.

Reduktionsmittel. Die niederen Wertigkeitsstufen der untersuchten Metalle wurden durch Reduktion mit flüssigem Zinkamalgam erhalten. — *Die Bestimmung von Selen* ist mit Titan(III) möglich, unabhängig von der Konzentration der verwendeten Salz- oder Schwefelsäure. Mit Chrom(II)-salzen ist die Reduktion in 3,6 n Salzsäure oder in 6 n Schwefelsäure durchführbar. Reduziertes Molybdän eignet sich bei jeder Salzsäurekonzentration als Reduktionsmittel. — *Die Bestimmung von Tellur* kann man mit Chrom(II)-lösungen in 3,6 n Salzsäure durchführen. Titan und Molybdän sind für die Tellurbestimmung ungeeignet. H. Kurtenacker

Die maßanalytische Bestimmung von Seleniten und Telluriten wird von I. M. Issa und R. M. Issa[1] mit alkalischer Permanganatlösung durchgeführt[2]. Um die Fällung von Mangandioxyd zu verhindern, das die Zersetzung von Permanganat katalysiert, wird der Analysenlösung Tellursäure hinzugefügt[3]. In saurem Medium wird das im Überschuß zugegebene Permanganat mit Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung zurückbestimmt. — *Arbeitsweise.* Zu 25 ml einer 0,1 n $KMnO_4$-Lösung, die nach der Vorschrift von H. Stamm[4] angesetzt und gegen Natriumoxalat eingestellt wird, gibt man 0,1 g Tellursäure und soviel 5 n Natronlauge, bis das Gemisch 2 n an Alkali ist. Nun fügt man die zu analysierende Tellurit- oder Selenitlösung hinzu. 40 ml einer 0,01 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung werden mit 6 n Schwefelsäure versetzt und in Eiswasser gekühlt. Die zugegebene Säure soll ausreichen, das Alkali des Permanganat-Tellurit- (oder Selenit)-gemisches zu neutralisieren und die Lösung 2 n an Säure zu machen. In die eiskalte Lösung gießt man nun vorsichtig das Reaktionsgemisch und titriert anschließend das überschüssige Eisen(II)-ammoniumsulfat in Gegenwart von Phosphorsäure mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung. An Stelle der Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung kann auch 0,1 n Oxalsäure verwendet werden, die gegen 0,1 n $KMnO_4$-Lösung eingestellt wird. Ein Kühlen der Oxalsäurelösung ist nicht erforderlich. In Abwandlung des beschriebenen Verfahrens kann man auch die Analysenlösung mit etwa 0,1 g Tellursäure und soviel 5 n Natronlauge versetzen, daß sie 2 n an Alkali ist. Erst danach wird die Permanganatlösung hinzugefügt. Beide Methoden sind genau und eignen sich zur Bestimmung von verdünnten wie auch von konzentrierten Lösungen. Da die Reaktion zwischen Permanganat und Selenit langsamer abläuft als zwischen Permaganat und Tellurit, ist es ratsam, das Reaktionsgemisch in diesem Falle 5—10 min stehenzulassen. K. Machner

Die alkalimetrische Titration von Tellursäure ist bei Gegenwart mehrwertiger Alkohole möglich u. a. bei Gegenwart von 2,3-Butandiol, Propylenglykol oder 3-Methoxy-1,2-propandiol. J. O. Edwards und A. L. Laferriere[5] verwenden Propylenglykol, weil es am leichtesten billig und rein zu erhalten ist. Zur Endpunktsbestimmung verwenden sie Phenolphthalein, mit dem eine Genauigkeit von bestensfalls $\pm$ 0,5%, oder ein p_H-Gerät, mit dem leicht eine Genauigkeit von $\pm$ 0,2% erzielt werden kann. — *Verfahren.* Aliquote Teile einer 0,1—0,5 m Tellursäurelösung werden mit 20 ml säurefreiem Propylenglykol versetzt und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Unter elektrometrischer Beobachtung des p_H-Wertes titriert man dann mit Lauge bis zum p_H-Wert 8,8. Bei Verwendung von Phenolphthalein

[1] Chemist-Analyst **45**, 16—18 (1956). Cairo University, Giza (Ägypten).

[2] Issa, I. M., u. R. M. Awad: Analyst **78**, 487 (1953). — Issa, I. M., R. M. Issa u. A. A. Abdul Azim: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 512 (1954); vgl. diese Z. **145**, 221 (1955); **147**, 133 (1955); weitere Literatur vgl. diese Z. **153**, 210 (1956).

[3] Tomíček, O., O. Procke und V. Pavelka: Collect. czechoslov. chem. Commun. **11**, 449 (1939).

[4] Stamm, H.: Angew. Chem. **47**, 791 (1934).

[5] Chemist-Analyst **45**, 12—16 (1956). Brown Univ., Providence, R. I. (USA).

als Indicator fügt man zu der gleichen Lösung nur 10 ml Propylenglykol hinzu, versetzt mit 3 Tr. 1%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung und titriert mit Lauge, bis gerade eben eine geringe Färbung sichtbar wird. Titriert man bis zur deutlichen Rotfärbung, so kann das einen Fehler von mehreren Prozenten bedeuten.

HILDEGARD PLUSKAL

Zur photometrischen Bestimmung von Chrom empfehlen A. GLASNER und M. STEINBERG[1] die Extraktion mit Äthylacetat als blaue Perchromsäure[2] und Messung der Farbintensität des Extraktes bei 565—580 mμ. Das LAMBERT-BEERsche Gesetz ist im Bereich von 50—500 μg Chrom/5 ml Lösung erfüllt. Die Resultate sind auf etwa ± 0,8% reproduzierbar. Mit dem Diphenylcarbazidverfahren von BROOKSHIER und FREUND[2] besteht befriedigende Übereinstimmung. Zwei legierte Standardstahl-Proben mit 0,75 bzw. 4,4% Chrom gaben nach der Extraktionsmethode 0,712 ± 0,008% und 4,24 ± 0,04% Cr. Große Mengen Fe, Mn, Ni, V, Mo und W stören die Bestimmung nicht. — *Ausführung.* 5 ml der in Dichromat übergeführten schwach schwefel- oder salzsauren Probelösung werden in einem Kölbchen mit 6 ml Äthylacetat versetzt und auf etwa 10° C abgekühlt. Nun fügt man etwa 0,08 m Wasserstoffperoxydlösung (tägl. frisch bereitet) zu und schüttelt 30 sec. Nach 2 min wird ein Teil des blauen Perchromsäureextraktes bei 580 mμ gegen reines Lösungsmittel gemessen. Die Eichkurven stellte man mit Chromtestlösungen unter den gleichen Bedingungen auf.

H. POHL

Eine photometrische Titrationsmethode von Dichromat, Vanadat und beider Ionen gemeinsam wird von J. W. MILES und D. T. ENGLIS[3] beschrieben. Beide Ionen weisen im UV ein Maximum auf, so daß sich eine Titration beider Ionen mit Eisen(II)-lösung, bzw. Dichromat mit arseniger Säure photometrisch verfolgen läßt. Arsenit und Arsenat absorbieren bei der benutzten Wellenlänge 350 mμ nicht. Die starke Absorption der Eisen(III)-Ionen wird durch Maskierung mit Phosphorsäure ausgeschaltet. Die Titration erfolgt in einer Spezial-Titrationszelle[4] im Beckman DU-Spektralphotometer. Über die Methodik photometrischer Titrationen wurde bereits ausführlich berichtet[4]. Einzelbestimmungen von Dichromat oder Vanadat werden in Gegenwart von Phosphorsäure mit 0,1 n Eisen(II)-lösungen durchgeführt. Bei der gemeinsamen Bestimmung wird Chrom mit 0,1 n Lösung von arseniger Säure als selektivem Reduktionsmittel zunächst titriert, daran schließt sich die Vanadiumtitration mit Eisen(II)-sulfat an. Zwar liegen die Chromwerte immer etwas zu hoch und die Vanadiumwerte entsprechend zu tief, da geringe Mengen Vanadium durch arsenige Säure doch reduziert werden. Der mittlere Fehler für Chrom ist von 1,7—17,3 mg 0,44%, für Vanadium bis zu 4,8 mg 0,60%. — *Chrom- und Vanadiumbestimmung in Stahlproben.* Man löst 1 g Probenmaterial in 10 ml verdünnter Salzsäure (2 : 1), verdünnt mit kochendem Wasser auf 200 ml und fügt Natriumhydrogencarbonatlösung (80 g/l) bis zur Bildung eines Niederschlages und darüber hinaus weitere 3 ml hinzu, kocht 1 min und filtriert durch Asbestfilter. Hierbei bleibt das Eisen fast ganz als Fe^{II} in Lösung. Den Niederschlag löst man in 25 ml Wasser und 2 ml konz. Schwefelsäure. Bleibt ein schwarzer Rückstand, dann erhitzt man die Lösung weiter mit 1 ml konz. Salpetersäure bis zur Vertreibung der Stickstoffoxyde. Darauf kocht man nach Zugabe von 1 g Kaliumbromat 5 min, fügt 3 g Ammoniumsulfat hinzu und erhitzt, bis keine Bromdämpfe mehr sichtbar

[1] Analyt. Chemistry 27, 2008—2009 (1955). Univ. Jerusalem (Israel).

[2] SANDELL, E. B.: Colorimetr. Determ. of Traces of Metals, S. 191—195. Interscience, New York (1944).

[3] Analyst Chemistry 27, 1996—1998 (1955). Univ. Urbana, Ill. (USA).

[4] GODDU, R. F., and D. N. HUME: Analyt. Chemistry 22, 1314 (1950); 26, 1740 (1954); vgl. diese Z. 135, 140 (1952); 148, 136 (1955).

sind. Nach Zugabe von 5 ml 1 n Salzsäure erhitzt man weiter und prüft mit Jodstärkepapier auf Abwesenheit von Bromdämpfen. Die Lösung wird durch eine Glasfritte filtriert, mit 5 ml 85%iger Phosphorsäure versetzt und auf etwa 50 ml verdünnt. Nach Überführung in die Quarz-Titrationszelle erfolgt die Titration bei 350 mμ. Die gemessenen Extinktionen sind wegen der Verdünnung durch die Titrationslösung entsprechend zu korrigieren. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt besonders bei der Chromtitration in der Gegend des Endpunktes sehr langsam, so daß man einige Minuten zwischen Zugabe der Titrationslösung und der Messung warten soll. H. Specker

Wolfram. Nach einem Überblick über die in der Literatur beschriebenen Methoden der Wolframbestimmung, besonders der Fällungsmethoden mit organischen Reagentien, untersucht J. Zato[1] die bekannte Benzidinmethode nach Knorre genauer. Die Versuche zeigen, daß Ortho-, Meta- und Parawolframate mit Benzidin quantitativ gefällt werden. Von Fremdstoffen verursacht Sulfat beim Fällen in der Kälte zu hohe Resultate, beim Fällen in der Hitze stören 60 Teile Sulfat auf 100 Teile WO_3 die Wolframbestimmung nicht. Alkalichloride, die beim Aufschluß der Erze mit $KNaCO_3$ in großer Menge in die Lösung gelangen, veranlassen bedeutend zu niedrige Werte, wenn die Alkalichloridkonzentration 2% übersteigt.

Irmgard Pfitzer

Der spektrophotometrischen Wolframbestimmung legt G. d'Amore[2] den rotorange gefärbten Komplex $[Fe(CN)_6 \cdot 2\,WO_3]^{4-}$ zugrunde, der bei mittlerer Acidität entsteht, bei niedrigen p_H-Werten aber ausgefällt wird. Störend wirken die Anionen CrO_4^{2-} und MoO_4^{2-} schon in sehr kleinen Mengen; PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} und SiO_3^{2-} stören weniger, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^- und Al^{3+} sind ohne Einfluß. — *Ausführung.* Man fügt zur Prüflösung 30 ml einer 20%igen Lösung von $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$ und 20 ml einer 7,5%igen Lösung von $(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$ und verdünnt mit dem Reagensgemisch im gleichen Verhältnis (30 : 20) auf 100 ml. (Die Oxalsäure dient zur Einstellung des geeigneten p_H-Wertes 2,5.) Die Messung nimmt man bei 480 mμ nach genau 90 min vor. Vergleichslösung ist das Reagensgemisch. Die Reaktion gehorcht dem Beer-Lambertschen Gesetz. Die Analysenfehler betragen bei Gehalten von 10—20 μg W/ml etwa $\pm$ 1,3 bis $\pm$ 1,5%. H. Freytag

Uran. *Die colorimetrische Bestimmung kleiner Konzentrationen an Uran* ist nach L. Silverman und L. Moudy[3] möglich durch Messung der Absorption der überchlorsauren Lösungen bei Wellenlängen in dem eng begrenzten Bereich 415—420 mμ. In diesem Bereich besitzen die Lösungen von Uranperchlorat in Perchlorsäure ein sehr scharfes Absorptionsmaximum. In 2—65%iger Überchlorsäure gehorcht die Absorption des Uranperchlorats dem Beerschen Gesetz. Al, Cd, Pb, Fe, Th und Zr stören nicht. — *Ausführung.* Zur Lösung des Uransalzes gibt man 5 ml Salpetersäure und 15 ml Überchlorsäure (D 1,67) und dampft ein, bis weiße Nebel entweichen. Nach dem Abkühlen verdünnt man, erhitzt 15 min auf dem Wasserbad um Chlor zu vertreiben und füllt in einem 25 ml-Meßkolben zur Marke auf. Bei 25 $\pm$ 0,3° C mißt man die Absorption bei einer Wellenlänge zwischen 415—420 mμ gegen Wasser als Vergleichslösung. — Nach der angenäherten Bestimmung des Urangehaltes stellt man sich 2 Vergleichslösungen her, von denen die eine etwas mehr, die andere

---

[1] Inform. Quím. analít. **9**, 195—205 und 194 (1955). Fac. Ciencias, Salamanca.

[2] Ann. Chimica **45**, 759—766 (1955). Univ. Messina (Italien).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 45—47 (1956). Atomics International, North American Aviation, Downey, Calif. (USA).

etwas weniger Uran enthält als die Probelösung, nimmt die weniger konzentrierte als Vergleichslösung und berechnet den endgültigen Urangehalt aus dem Unterschied zu den beiden Standardlösungen[1]. G. Denk

Ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Uran und Thorium durch Kombination von *Aktivitätsbestimmung und Röntgenfluorescenzspektroskopie* beschreiben W. J. Campbell und H. F. Carl[2]. Die relative Bestimmungsgenauigkeit beträgt ± 10% für beide Elemente in Proben mit mehr als 0,5% der Elemente. — Die Nachweisempfindlichkeit beträgt 0,01—0,03% für jedes Element. — *Arbeitsvorschrift.* a) *Aktivitätsbestimmung.* Die Proben werden auf > 325 mesh zerkleinert, in geeignete Schälchen gegeben, mit einem Spatel gleichmäßig festgedrückt und unter einem GM-Zähler in konstant zu haltendem Abstand bei einer Zähldauer von 8 min ausgemessen. Die Intensität wird in Impulsen je Minute über dem Untergrund angegeben und direkt mit Eichkurven aus Aktivitätsstandards verglichen; desgleichen wird eine Eichkurve für variablen Abstand Zählfenster—Präparat aufgestellt, so daß es möglich ist, durch geeignete Wahl des Abstands im Linearbereich des Zählers zu bleiben. Ohne Rücksicht auf das U/Th-Verhältnis drückt man die Aktivität in „Prozent Uranäquivalent" aus (Uranäquivalent = Uran + Tochtersubstanz im Gleichgewicht in Pechblende). b) *Bestimmung des U/Th-Verhältnisses.* Man bringt die Probe in einen Röntgenfluorescenzspektrographen und mißt das Intensitätsverhältnis der L-Serien von U und Th. Es ist $ThL_\alpha/UL_\alpha = C \cdot (\text{Gew.-\% Th/Gew.-\% U})$ (1). Die Gerätekonstante C wird aus bekannten Proben ermittelt. c) *Berechnung.* $x + yx/k =$ Prozent Uranäquivalent (2) (x = Gew.-% U, y = Gew.-% Th/Gew.-% U, k = relative Aktivität von U zu Th). Da y und Prozent Uranäquivalent bekannt sind, läßt sich x nach Gl. 2 berechnen. Der Th-Gehalt ist gegeben durch Gew.-% Th $= k \cdot$ (Prozent Uranäquivalent — Gew.-% U). Die Anwendbarkeit der Methode wird an einer Reihe von Mineralien gezeigt.

F. Weigel

Über die polarographische und amperometrische Analyse von Uran, Niob und Zirkonium in Gemischen berichten P. J. Elving und E. C. Olson[3]. Nach eingehender Erörterung bekannter Verfahren für die drei Elemente und auf Grund zusätzlicher Versuche wird folgende Vorschrift als die günstigste angegeben: *Zur Bestimmung von Uran und Zirkonium nebeneinander* wird die schwefelsaure Lösung der Probe mit je 10 ml Schwefelsäure und Wasser in der Platinschale erhitzt und heiß mit 10^{-3} n Kaliumpermanganatlösung bis zur Rotfärbung versetzt. Nach Zugabe von 2 ml konz. Salzsäure wird bis zur Entwicklung von SO_3-Dämpfen eingeengt. Nach dem Abkühlen wird mit 1 ml 0,1%iger Gelatinelösung und Wasser zu 100 ml ergänzt und ein aliquoter Teil nach Befreien von Sauerstoff von 0 bis —0,5 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode polarographiert ($m^{2/3}\,t^{1/6} = 2{,}04$ in dest. Wasser bei 25° C und offenem Stromkreis). Durch Vergleich des Polarogramms mit Eichaufnahmen an Uranylstandardlösung (hergestellt durch Abrauchen von Uranylnitrat mit Schwefelsäure und Verdünnen bis zu einem Gehalt von 10% Schwefelsäure und standardisiert durch Titration mit Permanganat nach Reduktion mit Zinkamalgam) wird der Gehalt an Uran bestimmt. In einem weiteren aliquoten Teil wird Zirkonium bei —1,0 V mit Kupferronlösung amperometriert. — *Enthält die Probe auch Niob,* so wird zunächst in gleicher Weise, bei Anwesenheit von Oxalat unter Zusatz von 25 ml konz. Salpetersäure, mit Schwefelsäure bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen erhitzt und schließlich zu 100 ml ergänzt. Ein aliquoter

[1] Vgl. u. a. diese Z. **146**, 69 (1955), wo auch auf frühere Literatur über die Differentialabsorptiometrie hingewiesen ist.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1884—1886 (1955). Bur. of Mines, College Park, Md. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 338—342 (1956). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).

Teil, etwa 0,1 Millimol Zirkonium entsprechend, wird mit 50 ml 10%iger Schwefelsäure, 3 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd und 25 ml 10%iger und mit Ammoniumdihydrogenphosphat gesättigter Schwefelsäure versetzt, durchgemischt und zentrifugiert. Das Zirkoniumphosphat wird mehrfach durch Zentrifugieren gewaschen mit einer Lösung, die aus 50 ml der Schwefelsäure-Ammoniumphosphatlösung, 50 ml 10%iger Schwefelsäure und 3 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd hergestellt ist. In 50 ml 10%iger Schwefelsäure suspendiert, wird das Phophat dann mit Kupferron nach der Vorschrift von E. C. Olson und P. J. Elving[1] titriert. Ein zweiter aliquoter Teil der Ausgangslösung wird mit 5 ml konz. Schwefelsäure und 25 ml konz. Salpetersäure bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen erhitzt, in konz. Salzsäure aufgenommen und mit 1 ml 0,1%iger Gelatinelösung und konz. Salzsäure zu 100 ml ergänzt (12 m HCl). Nach Entfernen des Sauerstoffs wird polarographiert, die Uranstufenhöhe zwischen —0,3 und —0,4 Volt bestimmt und um den Grundstrom korrigiert. Die Niobstufe kann direkt gemessen und ohne Korrektur mit Eichungen verglichen werden. — *Liegen niobhaltige Erze vor*, so muß mit Kaliumcarbonat geschmolzen und mit wenig Kaliumhydroxydzusatz in Wasser aufgenommen werden. Nach dem Filtrieren wird mit 10%iger Schwefelsäure angesäuert, nach Zusatz von 5 ml konz. Schwefelsäure und 5 ml konz. Salzsäure bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen erhitzt und weiter wie beschrieben analysiert. — Mischungen von Uran und Zirkonium (etwa 0,03 bis 0,08 Millimol jeden Elementes enthaltend) werden nach dieser Methode auf $\pm$ 0,6% Zr bzw. auf $\pm$ 1,1% Uran genau analysiert, wenn die Lösung frei von zwischen —0,1 und —0,4 V reduzierbaren Ionen ist. Beim Gemisch aller drei Elemente liegen die Fehler für die U-, Nb- und Zr-Bestimmung bei $\pm$ 1,0, $\pm$ 1,0 bzw. $\pm$ 0,5%. Ein etwaiger Hafniumgehalt (es wird als Phosphat mitgefällt) wird bei der Zirkoniumtitration mit Kupferron mit erfaßt. K. Cruse

Fluor. *Zum Nachweis von Fluorwasserstoffsäure* verbesserte P. Reckendorfer[2] einen von F. Feigl und P. Krumholz[3] entwickelten Apparat für das Auffangen kleiner Gasmengen. — Zur Aufnahme der Probe dient die etwa 1 ml fassende Glashülse (Abb. 1). Das durchbohrte Hahnschliffstück endet unten in einem Glasknopf, in dem sich die Capillare nach 2 Seiten verzweigt. Zum Gebrauch wird auf das obere Ende der Capillare eine Kautschukkappe gesetzt, mit deren Hilfe etwas Wasser angesaugt werden kann. Dann bringt man die Probe, zusammen mit Quarzsand und einigen Tr. Schwefelsäure in die Glashülse, setzt den Verschluß auf, drückt mit der Kautschukkappe so viel Wasser heraus, daß 1 Tr. an dem Glasknopf hängen bleibt, schließt den Hahn und kann dann nach beendeter Reaktion den Tr. bequem in einem Mikrotiegel zur Weiterverarbeitung sammeln. 1 μg Fluor kann noch erfaßt werden.

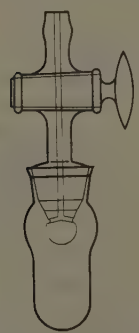


Abb. 1. Apparat zum Nachweis von Fluorwasserstoffsäure nach Reckendorfer

Der Einfluß des p_H-Wertes auf die *Titration kleiner Mengen Fluorid mit Thoriumnitratlösung* wird von D. F. Adams und R. K. Koppe[4] untersucht. Als günstigster Wert wird p_H 2,90 gefunden, gegenüber 2,70, der von F. A. Smith und

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1747 (1954); vgl. diese Z. **149**, 156 (1956).
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 1008—1011. Bundesanst. f. Pflanzenschutz Wien.
[3] Mikrochem., Pregl-Festschr. **83** (1929).
[4] Analyt. Chemistry **28**, 116—117 (1956). State College Pullman, Wash. (USA).

D. E. Gardner[1] vorgeschlagen wurde. — *Ausführung.* Man destilliert in üblicher Weise die Fluorid-Ionen (1—100 μg) ab, neutralisiert das Destillat mit Natronlauge, pipettiert einen aliquoten Teil ab und verdünnt auf 80 ml. Dazu gibt man 1 ml 1%ige Hydroxylammoniumchloridlösung, 5 ml 5 n Natriumchloridlösung und 2 ml Indicatorlösung (20 mg Alizarinrot S + 16,1 ml 1,0 n Salzsäure auf 200 ml verdünnt). Mit Hilfe eines p_H-Meters stellt man mit 0,1 n Salzsäure oder Natronlauge p_H 2,90 ein und titriert im Schein einer Tageslichtlampe gegen einen fluorescierenden Hintergrund bis zur Vergleichsfarbe (siehe unten). — Für die Berechnung muß außer dem Blindwert noch eine Korrektur berücksichtigt werden, die von der Menge des Fluorids abhängig ist und die man in Form einer Kurve erhält durch Titration von Fluoridlösungen bekannten Gehalts. — Zur Darstellung der Maßlösung löst man 0,268 g $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$ in Wasser, verdünnt nahe zum Liter, stellt mit 1 n Salzsäure und einem p_H-Meter den p_H-Wert 2,90 ein und füllt dann zum Liter auf. — Die Farbvergleichslösung erhält man aus 6,0 ml 0,65 n Salzsäure, 52,0 ml einer 3,66%igen Lösung von $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und 4,0 ml einer 0,10%igen Kaliumchromatlösung. Man füllt auf 100 ml auf und verdünnt 5 ml davon wieder auf 100 ml. G. Denk

Eine oscillometrische Methode der Fluoridbestimmung mit Thoriumnitrat haben C. L. Grant und H. M. Haendler[2] beschrieben. Das Verfahren stellt eine Modifizierung der Methode von H. H. Willard und O. B. Winter[3] dar. — *Arbeitsvorschrift.* Etwa 25 mg Natriumfluorid (über Nacht bei 140° C getrocknet) bzw. die auf Fluor zu untersuchende getrocknete Probe werden mit 30 ml Wasser, 10 ml fluoridfreier konz. Schwefelsäure und einigen Glassplittern im Apparat von W. Huckabay, E. Welch und A. Metler[4] so lange mit Wasserdampf destilliert, bis 400—450 ml Destillat entstanden sind; die Vorlage ist mit einer zur Neutralisation der übergehenden Kieselfluorwasserstoffsäure ausreichenden Menge 0,1 n Natronlauge beschickt. Ein aliquoter Teil (2—5 mg Fluorid entsprechend) wird auf 100 ml aufgefüllt und mit Natronlauge (0,1 n und 0,01 n) auf den p_H-Wert 5,90 ± 0,02 eingestellt. Mit 0,07 n Thoriumnitratlösung wird titriert (0,25 ml-Zugaben alle 30 sec, in der Nähe des Endpunktes nur 0,1 ml, dann Zugaben in Zeitabständen von 60 sec) und am Oscillometer V (Sargent) der Titrationsverlauf verfolgt. Zwischen 3 und 8 mg Fluorid ist die Äquivalenzpunktsanzeige der Konzentration linear proportional und im Mittel auf 0,2% genau. Der p_H-Wert muß in der angegebenen Weise sorgfältig eingestellt sein und darf nicht durch Pufferlösung hergestellt werden, da Elektrolytzusätze die Empfindlichkeit der Endpunktsanzeige herabsetzen und da nur in engem p_H-Bereich die p_H-Änderung während der Titration gering bleibt.

Die Methode eignet sich auch zur Registrierung der Titration. K. Cruse

Um den störenden Einfluß von Blei bei der Fluorbestimmung nach M. L. Nichols und A. C. Condo[5] auszuschalten, entfernt Ch. Mader[6] die Blei-Ionen durch einen Kationenaustauscher. Das Verfahren von M. L. Nichols und A. C. Condo beruht auf der Änderung der Extinktion der gefärbten Lösung von Eisen(III) und 5-Phenylsalicylsäure durch Fluorid. — *Vorschrift.* In einer Flasche werden etwa 0,5 g Amberlite IR-120 in Na-Form mit 50 ml der Probelösung 24 Std lang stehen gelassen. Je nach dem Fluorgehalt werden dann 1—25 ml der Lösung in einen

[1] Arch. Biochemistry **29**, 311 (1950); J. Dental Res. **30**, 182 (1951).
[2] Analyt. Chemistry **28**, 415—418 (1956). Univ. of Hampshire, Durham, N. H.
[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934).
[4] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 154 (1947); vgl. diese Z. **136**, 213 (1952).
[5] Analyt. Chemistry **26**, 703 (1954); vgl. diese Z. **144**, 392 (1955).
[6] Chemist-Analyst **44**, 86—87 (1955). Univ. Lawrence, Kans. (USA).

100 ml-Meßkolben pipettiert. Es werden zugefügt: 40 ml Äthanol, 1 ml 1%ige alkoholische Lösung von 5-Phenylsalicylsäure, 5 ml Eisen(III)-chloridlösung [290,4 mg Eisen(III)-chlorid in einigen Millilitern verdünnter Salzsäure gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt] und 25 ml Pufferlösung (16,408 g Natriumacetat werden in 200 ml Wasser gelöst und 42 ml 5 n Salzsäure zugefügt; nach dem Verdünnen auf 1 Liter wird mit 5 n Salzsäure auf p_H 2,00 $\pm$ 0,02 eingestellt). Nach dem Auffüllen zur Marke und Mischen mißt man die Extinktion bei 575 mμ. — Die Ergebnisse sind sehr gut bis zu Bleikonzentrationen von etwa 0,05 m. Bei größeren Bleimengen muß eine größere Menge Austauscher verwendet werden. R. Klement

Über die Mikrobestimmung von Fluor haben W. Funasaka, M. Kawane, T. Kojima und K. Ishihara[1] Studienvergleiche angestellt. In einer Natriumfluoridlösung mit weniger als 10 ppm F^- wurde der Fluorgehalt bei Gegenwart und in Abwesenheit von störenden Ionen nach verschiedenen Methoden colorimetrisch bestimmt: a) mit Eisen(III)-thiocyanat[2], b) mit Eisen(III)-salicylat[3], c) mit Thorium-Alizarin S[4], d) mit Zirkonium-Alizarin S[5] und e) mit Aluminium-Hämatoxylin[6]. — Soweit Linearität zwischen dem Durchlässigkeitskoeffizienten und der Konzentration herrschte, wurde eine statistische Auswertung der Resultate nach der Methode von W. J. Youden[7] angewandt und festgestellt, daß die Fluorbestimmung mit Eisen(III)-salicylat durch Anwesenheit von Carbonat-Ionen, die mit Eisen(III)-thiocyanat und Thorium-Alizarin S durch Sulfat-Ionen gestört werden. Zur Bestimmung von Fluoridmengen unter 10 ppm eignet sich am besten die Methode mit Eisen(III)-salicylat. Sie erfordert wenig Zeit, die verwendeten Reagentien sind stabil und die Genauigkeit und Empfindlichkeit der Methode gut. Auch die Verfahren c und d sind zur Bestimmung von weniger als 5 ppm Fluorid geeignet. K. Machner

Die radiometrische Bestimmung von anorganischen Fluoriden von E. I. Onstott und W. P. Ellis[8] baut auf der von A. I. Popov und G. E. Knudson[9] entwickelten gravimetrischen Methode zur Bestimmung von löslichen Fluoriden durch Ausfällung mit Lanthan-Ionen auf. Da ^{140}La nur eine Halbwertszeit von 40 Std besitzt, ist es als Indicator ungeeignet. Onstett u. Ellis benutzen deshalb Samarium-Ionen als Fällungsmittel und mit Neutronen aktiviertes Europium als radiochemischen Indicator. Die Fluoridlösung wird mit steigendem Überschuß an Fällungsmittel versetzt und der Niederschlag abzentrifugiert. Die Aktivitätsrate der überstehenden Lösung wird mit einem Scintillationszähler in Antikoinzidenzschaltung gemessen. Kolloid in Lösung bleibender Niederschlag verursacht zu niedrige Resultate. Zur Ausflockung des Niederschlages eignet sich Essigsäure. Aus dem Beleganalysen, welche wie die sonstigen Einzelheiten dem Original zu entnehmen sind, ergibt sich für die Bestimmung von 20—30 mg F eine Genauigkeit von 1%. In der

[1] Jap. Analyst **4**, 607—610 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Kyoto (Japan).

[2] Ingols, R. S., E. H. Shaw, W. H. Eberhardt and J. C. Hildebrand: Analyt. Chemistry **22**, 799 (1950); vgl. diese Z. **133**, 292 (1951).

[3] Kortüm-Seiler, M.: Angew. Chem. A, **59**, 159 (1947); vgl. diese Z. **129**, 169 (1949).

[4] Nömmik, H.: Acta polytechn. (Stockholm) **127**, 27 (1953).

[5] Bumsted, H. E., and J. C. Wells: Analyt. Chemistry **24**, 1595 (1952); vgl. diese Z. **139**, 222 (1953).

[6] Price, M. J., and O. J. Walker: Analyt. Chemistry **24**, 1593 (1952); vgl. diese Z. **140**, 152 (1953).

[7] Statistical Methods for Chemists (1951).

[8] Analyt. Chemistry **28**, 393—397 (1956). Univ. Los Alamos, N. M. (USA).

[9] Analyt. Chemistry **26**, 892 (1954); vgl. diese Z. **144**, 385 (1955).

Übertragung auf mikrochemische Methoden erreicht man bei der Bestimmung von 40 μg eine Genauigkeit von 2%. Das Fluorid in Na_2SiF_6 kann jedoch nur mit einer Genauigkeit von 3% bestimmt werden. Die als mögliche Verunreinigung bei einer Analysenprobe geprüften Fremd-Ionen (Fe, Ni, Cr) stören alle, wobei die entstehenden Fehler bei dem Eisen und Chrom proportional der anwesenden Menge an Fremd-Ionen sind. H. Münzel

Jodid. Nach H. Fukamauchi, S. Obata und K. Iiyoshi[1] kann Jodid bestimmt werden, indem man es aus 0,1 n schwefelsaurer Lösung mit Kupfersulfat bei Gegenwart von schwefliger Säure fällt, filtriert, nacheinander mit Wasser, wenig Aceton und Äther wäscht, bei 110—120° C 1 Std lang trocknet und als Cu_2J_2 wägt. Der Niederschlag ist in 0,1 n Schwefelsäure unlöslich. Beim Waschen mit Wasser tritt keine Auflösung oder Peptisation ein. H. Freytag

Über die Trennung und den Nachweis der Halogensauerstoffsäuren mittels Papierchromatographie, Säulenchromatographie, UR-Absorptionsspektren und mikroskopischer Identifizierung berichtet Y. Servigne[2]. In dem Laufmittel Isopropylalkohol/Wasser (75 + 25) lassen sich mittels Papierchromatographie trennen: Chlorate (R_f 0,68), Bromate (0,47—0,49) und Jodate (0,23), ferner Chloride — Chlorite und Chlorate, aber nicht Hypochlorite — Chlorate. Perjodat wird zu Jodat reduziert. Entwickelt wird mit Diphenylamin. Bei der Säulenchromatographie mit 2 Teilen Kaolin und 1 Teil Thiocarbohydrazid bleiben Jodate am oberen Rand der Säule als gelbe Ringe, Bromate wandern weiter (lachsroter Ring), während die Chlorate auf der Säule nicht markiert werden können. Weiterhin werden die UR-Absorptionsspektren der Chlorate (Banden 612,5 cm^{-1}, 477 cm^{-1}), Bromate (572, 429 u. 358 cm^{-1}) und Jodate (569, 515 u. 374 cm^{-1}) als feinverteilte Pulver zwischen Cäsiumbromidfenstern bestimmt. In wäßriger Lösung hat nur das Chlorat zwischen 961 bis 1000 cm^{-1} ein starkes Band, so daß Chlorate in Gegenwart von Bromaten und Jodaten erkannt werden können. Auch läßt sich diese Bande des Chlorats zum katalytischen Nachweis von Osmium und Ruthenium (Zersetzung des ClO_3^-) heranziehen. Zur Ergänzung der erwähnten Analysenmethoden enthält die Arbeit noch mikroskopische Aufnahmen von Niederschlägen und Angaben über Nachweisgrenzen der Halogensauerstoffsäuren mit Thiocarbohydrazid [S=C (NH—NH_2)$_2$]. H. Specker

Für den spezifischen Nachweis sowie für die selektive quantitative Bestimmung von Chlorit neben Chlor anderer Wertigkeitsstufen empfehlen N. Konopik und E. Werner[3] die polarographische Methode. — *Qualitativer Nachweis.* Der charakteristische Verlauf der Stromspannungskurve des Chlorit-Ions[4] bei $p_H \sim 14$ und einer Gesamtkationenkonzentration von maximal 1,5 n (einwertige Kationen vorausgesetzt) erlaubt noch, 0,001 mmol Chlorit in Anwesenheit von 1 m NaCl, $NaClO_3$ oder $NaClO_4$ nachzuweisen. Zum Beispiel werden 10 ml Probelösung (10 bis 0,01 mmol an $NaClO_2$) mit 10 ml 2,5 m Natronlauge und 2 ml einer frisch bereiteten 0,6 m Na_2SO_3-Lösung versetzt und unmittelbar nach dem Vermischen an der Hg-Tropfelektrode aufgenommen. — *Quantitative Bestimmung.* Im Gegensatz zu alkalischen bzw. neutralen Grundlösungen mit einwertigen Kationen ist die Stufenhöhe in $MgCl_2$-Lösung eine streng lineare Funktion der Chloritkonzentration.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **75**, 1070—1073 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. ref.). College Pharm., Tokyo (Japan).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 750—759. Lab. rech. micro-analyt. Paris.

[3] Österr. Chemiker-Ztg. **57**, 49—50 (1956). Univ. Wien.

[4] Bezüglich Abbildungen siehe N. Konopik, und E. Berger, Mh. Chem. **84**, 667 (1953) bzw. N. Konopik und E. Werner, Mh. Chem. **86**, 947 (1955).

Folgende *Arbeitsvorschrift* hat sich bewährt: 10 ml 1—2 m $MgCl_2$-Lösung werden 10 min mit N_2 entlüftet, 1—10 ml Probelösung, 10—0,001 mmol an Chlorit, hinzugefügt, weitere 2—10 min N_2 eingeleitet und polarographiert. Wegen der Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Leitsalzkonzentration ist es oft vorteilhaft, nicht mit einer Eichkurve, sondern mit Eichzusatz (und zwar unter Zugabe möglichst kleiner Volumina) zu arbeiten. Alkalische Chloritlösungen werden zuerst vorsichtig (um ClO_2-Entwicklung zu vermeiden) mit verdünnter Salzsäure gegen Phenolrot neutralisiert. NELLY KONOPIK

Eisen. Nach Untersuchungen von K. M. SOMASUNDARAM und C. V. SURYANARAYANA kann das ZIMMERMANN-REINHARDT-Reagens bei der Titration reiner Eisenlösungen mit Permanganat in salzsaurer Lösung mit Erfolg durch Natriumacetat oder Borax ersetzt werden[1]. Bei der Untersuchung von Hämatit und Magnetit sind die neuen Reagentien aber wirkungslos. Dagegen bewährt sich hier Mangan(II)-acetat und zum Teil mit noch besserem Ergebnis Kaliumsulfat[2]. Ein sehr guter Ersatz für das ZIMMERMANN-REINHARDT-Reagens ergibt sich nach weiteren Untersuchungen[3] durch Zugabe einer 5:1-Mischung von 30%igen Natriumsulfat- und Kaliumfluoridlösungen, oder 35 ml einer 6:1-Mischung von 10%igen Kaliumsulfat- und Kaliumfluoridlösungen zu der reduzierten Lösung der Erze. K. M. SOMASUNDARAM und C. V. SURYANARAYANA[4] suchen in einer neuen Mitteilung auf Grund von Versuchen, in welchen visuell und potentiometrisch titriert wird, den Mechanismus der Wirkungsweise des ZIMMERMANN-REINHARDT-Reagenses und seiner Ersatzstoffe zu klären. Die umfangreiche Diskussion hierüber eignet sich aber nicht zu einer auszugsweisen Wiedergabe. Daher sei auf die Originalarbeit verwiesen. A. KURTENACKER

Die spektrophotometrische Bestimmung von Eisen(III) in Form der Chelatkomplexe mit Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyäthyläthylendiamintetraessigsäure (HEEDTA) und Diäthylentriaminpentaessigsäure (DTPA) hat D. G. HILL-COTTINGHAM[5] beschrieben. Die Absorptionsspektren der Eisen(III)-chelatkomplexe in etwa 0,0001 m Lösung wurden bei p_H-Werten zwischen 2 und 11 aufgenommen und dabei festgestellt, daß sie sehr p_H-abhängig sind. Doch haben alle drei Chelate Absorptionsmaxima bei etwa 260 mμ, die sich für quantitative Bestimmungen eignen. Die Maxima liegen für Fe-EDTA (p_H 2—6) bei 258 mμ, für Fe-HEEDTA und Fe-DTPA (p_H 2—3 bzw. 3—7), bei 262 bzw. 260 mμ. Sämtliche Eisenkomplexe erfüllen von 0—4 μg Fe/ml das LAMBERT-BEERsche Gesetz. Eine Reagensüberschuß zeigt bei diesen Wellenlängen keine Absorption und ist daher unschädlich. Die Komplexe sind photosensitiv und müssen bei der Bereitung vor Sonnenlicht geschützt werden. Es ist gleichgültig, ob die Eisenlösung mit Salz-, Schwefel- oder Perchlorsäure angesetzt wird. Angaben über Störelemente werden nicht gemacht.

Eine neue spektrophotometrische Eisenbestimmung mit 5-Sulfoanthranilsäure, die auf der Messung des wasserlöslichen roten Fe^{III}-Komplexes bei 455 mμ beruht, haben J. M. ZEHNER und T. R. SWEET[6] ausgearbeitet. — *Ausführung.* 20 ml der Probelösung, die 5—150 μg Fe/ml enthalten kann, gibt man zu 25 ml 0,1 m wäß-

[1] J. Indian chem. Soc. **32**, 45 (1955); vgl. diese Z. **149**, 216 (1956).

[2] Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A. **39**, 41 (1954).

[3] Z. anorg. allg. Chem. **227**, 181 (1954).

[4] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **8**, 423—438 (1956). Annamalai Univ., Annamalainagar (Indien).

[5] Analyst **80**, 906—908 (1955). Res. Station Long Ashton, Bristol (England).

[6] Analyt. Chemistry **28**, 198—200 (1956). State Univ., Columbus, Ohio (USA).

riger 5-Sulfoanthranilsäurelösung, die mit 0,5 n Natronlauge auf p_H 4,0 eingestellt wird, und füllt mit Wasser im 50 ml-Meßkolben zur Marke auf. Die so erhaltene Lösung soll einen p_H-Wert von 4,0 aufweisen. Die Messung erfolgt gegen einen Blindansatz beim Absorptionsmaximum von 455 mμ. Die Eichkurve wird unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Das LAMBERT-BEERsche Gesetz wird für den angegebenen Bereich erfüllt. Die Mengen folgender Elemente in 1 ml ergeben einen relativen Fehler von 1% des Eisenwertes: 20 μg Cr, 75 μg Cu, 100 μg Co, 250 μg Al, 1500 μg Ni, 12500 μg Cd, Zn, Mn, 2250 μg Pb, 5000 μg Cl^- und 7500 μg SO_4^{2-}. — Das Reagens ist über eine Woche haltbar. Die Konstanz der Färbung ist gut, denn innerhalb von 3 Tagen verblaßt die Färbung nur um etwa 1%, in weiteren 4 Tagen um zusätzlich etwa 2%. Im p_H-Bereich von 3,6—4,4 und bei der angegebenen Reagenskonzentration von 0,05 m erhält man die optimale Färbung. Das Reagens kann nach einer früher gegebenen Vorschrift[1] leicht selbst hergestellt werden. H. POHL

Ferrat(VI)-Ion. Z. G. KAUFMAN und J. M. SCHREYER[2] untersuchten die Lichtabsorption von Kaliumferrat(VI) in 9 n Kalilauge im Bereich von 320 bis 1000 mμ. Der Gehalt der intensiv roten Lösungen an Kaliumferrat(VI), der nach dem Chromitverfahren[3] bestimmt wurde, nimmt nach Ansatz der Lösungen innerhalb 5 min um 14% ab und bleibt dann 60 min konstant. Die Spektren dieser mindestens 5 min gealterten Lösungen zeigen ein intensives Absorptionsmaximum bei 500 mμ und Minima bei 390 und 675 mμ. Bei diesen Wellenlängen ist das BEERsche Gesetz bis zu Konzentrationen von etwa 200 mg Kaliumferrat(VI)/l erfüllt. Die bei 25° C und mit einer spektralen Bandbreite von 5 mμ gemessene molare Extinktion im Absorptionsmaximum ist $\varepsilon_{500} = 1{,}13 \cdot 10^3$. H. SPECKER

Kobalt. *Die Löslichkeit von Kobalt(II) in Natronlauge und Kalilauge* bei 25° C bestimmen S. GORDON und J. M. SCHREYER[4], indem sie eine gesättigte Kobaltnitratlösung unter kräftigem Rühren zur Alkalilauge verschiedener Konzentration geben, nach einigen Minuten filtrieren und das als $[Co(OH)_3(H_2O)_3]^-$ gelöste Kobalt colorimetrisch mit Nitroso-R-Salz feststellen. Die Löslichkeit steigt von der 3 n bis zur 12 n Natronlauge von 11,8 auf 374 mg Co/l, in gleichkonzentrierter Kalilauge von 10,2 auf 511 mg/l.

R. G. YALMAN[5] verwendet *zur Bestimmung von Kobalt(II) die Reaktion mit Jod*, die zur Bildung von Jodopentamminkobalt(III)-nitrat führt. $2\,Co(NO_3)_2 + 10\,NH_3 + J_2 = 2\,[Co(NH_3)_5J](NO_3)_2$. Der Überschuß an Jod wird mit As_2O_3-Lösung zurückgenommen. Der Endpunkt kann potentiometrisch oder, weniger gut, mit Stärke ermittelt werden. Cu, Ni, Zn und Cd stören nicht; Al, Fe, Cr, Bi und Sn können mit Tartrat maskiert werden. Oxydations- und Reduktionsmittel dürfen nicht anwesend sein. Ag, Pb und Hg werden durch einen Überschuß von Kaliumjodid ausgefällt bzw. komplex in Lösung gehalten. Mangan muß als MnO_2 entfernt werden. Die Reaktion verläuft rasch, Sauerstoff braucht nicht ausgeschlossen zu werden. — *Ausführung.* Zu 25 ml der Lösung mit 1—250 mg Co gibt man 25 g Ammoniumnitrat und so viel Jodlösung (6,3 g J_2 + 25 g KJ im Liter), daß ein 10—50%iger Überschuß daran vorliegt. Dann versetzt man mit 5 ml konz. Ammoniak, wobei man saure Lösungen vorher mit 6 n Ammoniumcarbonatlösung

[1] HARRIS, W. F., and T. R. SWEET: J. Amer. chem. Soc. **77**, 2893 (1955).

[2] Chemist-Analyst **45**, 22—23 (1956). Univ. Lexington, Kentucky (USA).

[3] SCHREYER, J. M., G. W. THOMPSON and L. T. OCKERMAN: Analyt. Chemistry **22**, 1426 (1950); vgl. diese Z. **134**, 435 (1951/52).

[4] Chemist-Analyst **44**, 95—96 (1955). Univ. Lexington, Kentucky (USA).

[5] Analyt. Chemistry **28**, 91—93 (1956). Antioch College, Yellow Springs, Ohio.

neutralisiert, und titriert in der Lösung, die einen p_H-Wert von etwa 9 haben soll, das überschüssige Jod nach 5 min mit einer 0,1—0,01 n As_2O_3-Lösung potentiometrisch. Die Fehler schwanken zwischen 0 und —0,6%. Die Entfärbung von Stärke ist, besonders wenn große Mengen Kobalt vorliegen, wegen der grünen Farbe des Kobaltkomplexes nicht so exakt zu erkennen. G. Denk

Die colorimetrische Kobaltbestimmung mit Nitroso-R-salz kann nach Untersuchungen von T. Katsura[1] auch noch in einer 10%igen Zinksalzlösung, die nur 1 Teil Kobalt auf 20000 Teile Zink enthält, ausgeführt werden. Man colorimetriert mit Vorteil bei 562 mμ. Die Kobaltbestimmung wird ebenfalls nicht gestört durch einen 100fachen Überschuß an Kupfer, 200fachen von Mangan oder Eisen(III), 50fachen an Nickel, 10fachen an Eisen(II) oder 1000fachen Überschuß an Cadmium. K. Brodersen

A. T. Pilipenko und N. V. Ulko[2] berichten über ein *colorimetrisches Verfahren der Kobaltbestimmung als Äthylxanthogenatkomplex*, der bei p_H 4,7 oder 9 aus der wäßrigen Phase quantitativ mit organischen Lösungsmitteln (Dichloräthan, $CHCl_3$, C_6H_6, CCl_4, Benzin) ausgeschüttelt werden kann. Bei den anderen untersuchten Metallen (Cu^{II}, Mo^{V}, Mo^{VI}, Bi, Pb, Sn^{II}, Cd, Ag, Fe^{III}, Zn, Hg^{II}, As^{III}, Sb^{III}, V^{V}, Cr^{VI}) gelingt die Ausschüttelung, wenn überhaupt, so nur in saurer oder neutraler Lösung (p_H 4 bzw. 7). Nur Nickel geht bei p_H 9 noch teilweise in die organische Phase über. Der Kobalkomplex entspricht der Formel $Co(C_2H_5OCS_2)_2$. Seine Lösung in Tetrachlorkohlenstoff besitzt bei 465 mμ ein sehr starkes Absorptionsmaximum. 0,03 mg Co in 10 ml organischem Lösungsmittel können noch erfaßt werden. — *Bestimmung von Kobalt in Nickelsalzen, metallischem Nickel, Eisen-Nickelerzen sowie im Stahl.* Man löst eine 0,03—1,0 mg Co enthaltende Probemenge in dem geeigneten Lösungsmittel (Salzsäure, Königswasser), verdampft zur Trockne oder raucht mit Schwefelsäure ab, nimmt mit 1 ml Salzsäure (1:1) oder mit verdünnter Schwefelsäure auf, filtriert etwa ausgeschiedene Kieselsäure ab und versetzt die klare Lösung in einem Scheidetrichter mit der zur Bindung der Metalle hinreichenden Menge 1 m Kaliumäthylxanthogenatlösung. Nach Zusatz von 10 ml Tetrachlorkohlenstoff schüttelt man kräftig und überträgt dann die organische Phase in einen zweiten Scheidetrichter. Hier wird mit 20—30 ml Ammoniaklösung bzw. in Gegenwart von Eisen mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumtartrat kräftig geschüttelt. Nickel, Eisen und andere Metalle gehen dabei in die wäßrige Phase, Kobalt bleibt quantitativ in der organischen Phase. Man filtriert diese durch ein trockenes Filter und mißt ihre Farbintensität. Die mit Kobaltlösungen von bekanntem Gehalt aufgestellte Eichkurve ist eine Gerade. Martha Wildau

Die Mitfällung von Kobalt mit Nickeldimethylglyoximat wurde von G. K. Schweitzer und B. L. McDowell[3] untersucht. 10 ml Nickelsulfatlösung (= 57,6 mg Ni) wurden mit 0,1 ml radioaktiver Kobaltsulfatlösung (= 612 μg Co) und 10 ml dest. Wasser versetzt, dann fügte man 40 ml Dimethylglyoximlösung (7,5 g in 1 l 95%igem Äthanol) zu. Die Fällung wurde durch Zusatz von 5 ml konz. Ammoniak oder 15 ml 10%iger Natriumacetatlösung und 1 g festem Natriumacetat bewirkt. Der Niederschlag wurde in konz. Salzsäure gelöst, verdünnt und ein aliquoter Teil der Lösung wurde mit einem Zählgerät auf die Menge an mitgefälltem Co untersucht. Folgende Bedingungen wurden variiert: Die Tem-

[1] Jap. Analyst **4**, 574—577 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Kosaka Kogyosho, Dowa Mining Co. Ltd., Kosakamachi, Akita Pref. (Japan).

[2] Ž. anal. Chim. **10**, 299—304 (1955) [Russisch]. Staatl. Univ. Kiew (UdSSR).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 115–120 (1956). Univ. Knoxville, Tenn. (USA).

peratur (25° und 85° C), die Geschwindigkeit der Zugabe von Ammoniak bzw. Natriumacetatlösung (in einem Guß bzw. tropfenweise), die Zeit bis zur Filtration (0 bis 300 min). Es zeigte sich, daß die mitgefällte Menge Co bei 85° C bei längerem Abwarten bis zur Filtration steigt. Die Verwendung von Ammoniak gibt günstigere Resultate, bei 25° C nimmt die Menge an mitgefälltem Co mit steigender Zeitdauer bis zum Filtrieren ab. Es wird empfohlen, die Fällung bei 25° C unter Verwendung von Ammoniak, das tropfenweise zugegeben wird, und 30 min dauerndem Stehenlassen durchzuführen. Etwa 2,6 μg Co werden dann mitgefällt, die sich wahrscheinlich in fester Lösung in dem Nickeldimethylglyoximat befinden.

Barbara Grüttner

Zur komplexometrischen Bestimmung von Wismut, Nickel und Kobalt arbeiteten V. Suk, M. Malát und A. Jeníčková[1] neue Methoden unter Verwendung von *Pyrogallolrot* (Pyrogallolsulfatphthalein) als Indicator aus. Der Indicator zeigt in saurem Gebiet einen Farbumschlag von Orangegelb nach Rot, in alkalischem Gebiet von Rot nach Violett. Die Titration von Wismut erfolgt in saurem, die von Nickel und Kobalt in alkalischem Gebiet. — *Bestimmungen von Wismut.* Die zu untersuchende salpetersaure Lösung wird so weit verdünnt, daß 80 mg Bi in 100 ml enthalten sind. Mit Hilfe eines Indicatorpapiers stellt man mit Ammoniak auf p_H 2 —3 ein, fügt 15—20 Tropfen Indicatorlösung (0,05 g Pyrogallolrot in 100 ml 50%igem Äthanol) zu und titriert mit 0,01 n oder 0,1 n Komplexon III-lösung bis zum Umschlag Rot-Orangegelb. Die Ermittlung wird nicht beeinträchtigt von Ag^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, NH^+_4, K^+, und Na^+. Den störenden Einfluß von Fe^{3+} und Hg^{2+} beseitigt man durch Reduktion mit Ascorbinsäure. Unter dieser Bedingung kann in der Lösung das Verhältnis Bi zu Fe^{3+} 1 : 50 betragen. *Nickel* und *Kobalt* bestimmt man ähnlich wie bei der komplexometrischen Titration mit *Brenzcatechinviolett*[2]. Zur neutralen Lösung des Nickel- oder Kobaltsalzes (mit höchstens 20 mg Ni bzw. 5 mg Co je 100 ml) fügt man je 100 ml Lösung 10 ml Pufferlösung (Mischung gleicher Volumina 1 n NH_4Cl- und 1 n NH_3-Lösung) und 15—20 Tropfen Pyrogallolrotlösung. Dann titriert man sofort mit 0,01 n Komplexon III-lösung, bis die Blaufärbung nach Rot umschlägt. Bei genügend verdünnten Lösungen ist dieser Umschlag sehr genau. Im Falle der maximalen Nickelmenge (20 mg in 100 ml) titriert man mit Rücksicht auf die Färbung des Nickelkomplexonates nur bis Violett und nicht bis Rot. Bei höheren Kobaltkonzentrationen beginnt die titrierte Flüßigkeit sich zu trüben. Die Farbumschläge in alkalischem Gebiet sind schärfer und beständiger als die Farbumschläge mit Brenzcatechinviolett[2]. H. Freytag

Palladium. *Die Bestimmung durch p-Aminosalicylsäure* führt S. K. Datta[3] gravimetrisch und volumetrisch durch. Zwischen p_H 3,7 und 4,2 entsteht ein gelber schwerlöslicher Komplex der Zusammensetzung $Pd(C_7H_6O_3N)_2$, der in Ammoniumsalzen merklich löslich ist. Störend wirken außerdem Fe, Ti, Zr, und Th. Ti kann durch Sulfosalicylsäure maskiert werden. Cu, Al. Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Co, Ni usw., Pt, Au, U und V können zugegen sein. Für die volumetrische Methode wird der Komplex durch Salzsäure entsprechend der Gleichung: $Pd(C_7H_6O_3N)_2 + 2\,HCl \rightarrow Pd^{2+} + 2\,Cl^- + 2\,C_7H_7O_3N$ zerstört und nach der Gleichung: $2\,C_7H_7O_3N + 4\,Br_2 \rightarrow 2\,C_7H_5O_3Br_2N + 4\,HBr$ bromiert. Das überschüssige Brom wird jodometrisch bestimmt. — *Gravimetrisches Verfahren.* Die Pd-Lösung wird vorsichtig gegen Kongorot mit 0,1 n Natronlauge neutralisiert, auf 40 ml verdünnt und bei 40° C unter

[1] Chem. Listy 49, 1789—1801 (1955) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] Malát, M., V. Suk u. A. Jeníčková: Chem. Listy 48, 663 (1954); vgl. diese Z. 145, 201 (1955).

[3] J. Indian chem. Soc. 32, 785—790 (1955). Governm. College, Darjeeling (Indien).

Rühren mit 2%iger alkoholischer oder 1%iger wäßriger Lösung von p-Aminosalicylsäure gefällt (etwa 1 g p-Aminosalicylsäure für je 0,2 g Pd). Man läßt zunächst 15 min bei 40° C dann über Nacht bei Raumtemperatur stehen, filtriert, wäscht mit 40° C warmem Wasser, mit heißem Alkohol und wieder mit warmem Wasser und trocknet 4 Std bei 110° C. Der Umrechungsfaktor berägt 0,2224. — *Volumetrisches Verfahren.* Der ausgewaschene Niederschlag von $Pd(C_7H_6O_3N)_2$ wird in sehr wenig 0,1 n Natronlauge gelöst und mit 5 ml Salzsäure (1 : 1) 2 min gekocht. Nach dem Abkühlen wird auf 50 ml verdünnt, mit Bromid-Bromatmischung in üblicher Weise bromiert und das überschüssige Brom jodometrisch zurücktitriert. Der Fehler beträgt bei 10—20 mg Pd 0,2—0,6 mg. HILDEGARD PLUSKAL

Die spektrophotometrische Bestimmung kleiner Mengen Palladium gelingt nach O. MENIS und T. C. RAINS[1] mit *α-Furildioxim*, welches von S. A. REED und C. V. BANKS[2] schon für die gravimetrische Bestimmung dieses Metalls vorgeschlagen worden ist. In 0,1—1,4 n salzsaurer Lösung bildet Pd damit eine gelbe Komplexverbindung, die mit Chloroform extrahiert und so von anderen gefärbten Ionen abgetrennt werden kann. In dieser Lösung ist die Farbe über 24 Std beständig, in wäßriger Lösung dagegen bei Gegenwart von 10% Äthanol, welches die Löslichkeit des Farbkomplexes erhöht, bleibt die Farbintensität bei weniger als 15 μg Pd in 25 ml nur 2 Std konstant, bei höherer Konzentration an Pd geht sie schon nach 20 min langsam zurück. Das Maximum der Absorption liegt im organischen Medium bei 380 mμ, im wäßrigen bei 420 mμ. Das BEERsche Gesetz ist erfüllt. Die anderen Platinmetalle, ebenso Gold und viele andere Metalle stören nicht, wohl aber stören Cyanid-Ionen. 0,1 ppm Pd kann mit einer Genauigkeit von 1—2% bestimmt werden. Das Reagens soll in etwa 20fach molarem Überschuß vorliegen. — *Zur Aufstellung der Eichkurve* für die wäßrige Lösung versetzt man die Palladiumchloridlösung mit 1 ml konz. Salzsäure und 2,5 ml Äthanol, verdünnt auf etwa 20 ml, gibt 1 ml der Reagenslösung (1 g α-Furildioxim + 30 ml Äthanol in 100 ml) hinzu, füllt im 25 ml-Meßkolben zur Marke auf und mißt mit einer 1 cm-Zelle bei 420 mμ. — Um die Eichkurve für die Chloroformlösung zu erhalten, versetzt man die Palladiumchloridlösung mit 1 ml konz. Salzsäure und 1 ml Reagenslösung, schüttelt 2mal mit je 10 ml Chloroform 20 sec, läßt in einen 25 ml-Meßkolben fließen und trocknet mit 0,5 g Na_2SO_4. Dann füllt man mit Chloroform zur Marke auf und mißt bei 380 mμ. G. DENK

IV. Spezielle analytische Methoden

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Über die maßanalytische Bestimmung von Aluminium, Wismut, Calcium und Magnesium in pharmazeutischen Zubereitungen berichten H. E. BROOKES und C. A. JOHNSON[3]. Als Maßflüssigkeit dient eine 0,1 n Lösung von Dinatriumäthylendiamintetraacetat (= Komplexon III). Durch Verändern des p_H-Wertes und Hinzufügen von verschiedenen Maskierungsmitteln gelingt es, jenes an sich unspezifische komplexbildende Reagens zur Bestimmung der einzelnen Metalle zu verwenden. In Vorversuchen prüften die Verff. mehrere bekannte Methoden zur Titration von Aluminium und Wismut in Lösungen, welche nur je eines dieser Metalle enthalten. Von den Al-Bestimmungsmethoden geben sie der Rücktitrations-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1932—1934 (1955). National Lab., Oak Ridge, Tenn.
[2] Proc. Iowa Acad. Sci. **55**, 267 (1948).
[3] J. Pharmacy Pharmacol. **7**, 836—851 (1955). Boots Pure Drug Co., Ltd.

methode mit Thoriumnitrat von K. TER HAAR und J. BAZEN[1], welche bei Anwendung eines 100%igen Komplexonüberschusses einwandfreie Werte ergibt, den Vorzug vor der direkten Al-Titration nach M. P. TAYLOR[2] mit Hämatoxylin als Indicator, die nur bei Gegenwart von Sulfat oder Phosphat vorteilhafter ist. Zur Wismutbestimmung schien den Verff. die direkte Titration mit Komplexonlösung und Brenzcatechinviolett als Indicator nach M. MALÁT, V. SUK und O. RYBA[3] am geeignetsten. — *Ausführung. Al neben Bi.* Zu einem Volumen salpetersaurer Analysenlösung mit soviel Al und Bi, wie etwa 12 ml 0,1 n Komplexonlösung äquivalent ist, fügt man 25 ml 0,1 n Komplexonlösung, verdünnt mit 80 ml Wasser, neutralisiert mit Natronlauge gegen Kongorotpapier, gibt weiter 5 ml 2 m Monochloressigsäure-, 10 ml 1 m Natriumacetatlösung und 1,5 ml Alizarinrot S (0,1%ige wäßrige Lösung) als Indicator hinzu und titriert mit 0,1 n Thoriumnitratlösung bis zum bläulichroten Endpunkt zurück. Man erhält so den Komplexonverbrauch für die Summe von Al und Bi. Den Bi-Gehalt allein ermittelt man auf die folgende, gegenüber der Vorschrift von MALÁT, SUK und RYBA verbesserte Weise. Einen anderen Teil der ursprünglichen Analysenlösung mit ungefähr 120 mg Bi verdünnt man auf 50 ml (notfalls unter Zusatz von Salpetersäure, um Fällung von basischem Bi-Salz zu vermeiden), versetzt mit 2 Tropfen 0,1%iger wäßriger Brenzcatechinviolettindicatorlösung und, falls die Lösung violett ist, mit Ammoniak bis zu dunkelblauer Farbe. Man titriert mit Komplexonlösung auf eine violettrote Farbe, verdünnt mit 200 ml Wasser, fügt weitere 6—8 Tropfen Indicator hinzu und titriert weiter, bis der wieder blaugewordene Farbton über Violett, Rot und Orange leuchtend gelb geworden ist. 1 ml Komplexonlösung entspricht 10,45 mg Bi. Der Al-Wert ergibt sich aus der Differenz des Komplexonverbrauchs beider Titrationen. 1 ml 0,1 n Komplexonlösung entspricht 1,349 mg Al bzw. 10,45 mg Bi. — *Mg oder Ca neben Bi.* Man versetzt die saure Analysenlösung mit überschüssiger 0,1 n Komplexonlösung (z. B. 25 ml), verdünnt mit 100 ml Wasser, fügt einige Tropfen frisch bereitete Indicatorlösung (0,5% Eriochromschwarz T in 95%igem Alkohol), darauf tropfenweise verd. Ammoniak bis zum Farbumschlag nach reinem Blau und noch 1 ml im Überschuß hinzu und titriert mit 0,1 n Calciumchloridlösung bis zum Farbwechsel nach Rot zurück. (Falls Ca, aber kein Mg anwesend sein sollte, fügt man zweckmäßigerweise etwas Mg-Komplexonverbindung hinzu, um einen scharfen Umschlag zu erhalten.) Der Verbrauch an Maßlösung entspricht der Summe von Bi + Mg + Ca. Den Bi-Gehalt ermittelt man wieder wie oben mit Brenzcatechinviolettindicator. Man kann auch vor der Bestimmung von Mg und Ca das Bi entfernen, indem man die Analysenlösung nach dem Versetzen mit 2 ml verd. Salzsäure mit 150 ml Wasser verdünnt, soviel verd. Ammoniak hinzufügt, bis die Reaktion gegen Lackmus nur noch schwach sauer ist, 2 min kocht, darauf in Eiswasser abkühlt und vom ausgeschiedenen basischen Bi-Salz abfiltriert. In bekannter Weise titriert man dann mit Komplexonlösung Mg + Ca in einem Teil des Filtrats nach dem Maskieren von Schwermetallspuren mit etwas Kaliumcyanid und nach dem Zufügen von Ammoniak-Ammoniumchloridpufferlösung gegen Eriochromschwarzindicator. Ca allein im anderen Teil des Filtrats nach dem Versetzen mit Natronlauge (p_H mindestens 12) gegen Murexid als Indicator. — *Mg + Ca neben Al.* Man fügt zur schwach sauren Analysenlösung 1 g Ammoniumchlorid hinzu, löst den dabei entstehenden Al-Niederschlag durch Zugeben von 30%iger Triäthanolaminlösung (25—40 ml), verdünnt mit 200 ml Wasser, versetzt mit 5 ml Ammoniak-Ammoniumchloridpufferlösung und titriert unverzüglich Ca + Mg mit Komplexonlösung gegen Eriochromschwarzindicator. Will man das Ca allein bestimmen, so gibt man nach dem Tri-

[1] Anal. chim. Acta **10**, 23 (1954); vgl. diese Z. **142**, 457 (1954).
[2] Analyst **80**, 153 (1955); vgl. diese Z. **148**, 212 (1955/56).
[3] Chem. Listy **48**, 203 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955).

äthanolamin 5 ml 1 n Natronlauge hinzu. Entsteht hierbei eine Fällung (Al), so filtriert man von dieser unter Nachwaschen bis zum Gesamtvolumen von 200 ml ab. Bleibt die Fällung (bei wenig Al) aus, so verdünnt man sofort auf 200 ml. In jedem Falle titriert man schließlich das Ca gegen Murexid. F. Neumann

Eine Methode zur Messung der Schaumkraft von Zahnpasten und Zahnseifen und Festsetzung einer Schaumkraftzahl veröffentlicht H. Wehle[1], der diese Wertzahl zur Beurteilung von Zahnpasten neben der Untersuchung der Zusammensetzung hinsichtlich Wassergehalt, Art der Trockensubstanz, Glührückstand, Gehalt an Glykol, Glycerin, Saponin und ätherischem Öl sowie der Seifenbasis auf Grund des Alkoholextraktes empfiehlt. — *Arbeitsweise.* 5 g Zahnpasta werden mit 50 ml Wasser von 20° C in einen graduierten Meßzylinder gefüllt und 1 min lang kräftig geschüttelt. Nach 1 min wird die Menge des gebildeten Schaumes abgelesen, sowohl die Schaumhöhe über der Oberfläche (2. Größe) als auch über der 50 ml-Marke (1. Größe). Zugesetztes Kongorot erleichtert die Ablesung. Der Quotient aus dem Produkt und der Summe dieser beiden Zahlen ergibt eine Vergleichszahl für die Qualität dieses Bedarfsgegenstandes. Die Schaumkraftzahlen 3—5 sind als genügend, 6—7 als gut und 7—10 als sehr gut zu bezeichnen. K. Wagner

Die Auftrennung der quartären Basen von Amanita muscaria L gelang K. Balenović und Z. Štefanac[2] durch Anwendung von Dowex 50-X8. Wird ein aus A. muscaria gewonnenes Basengemisch, das sich papierchromatographisch (Whatman Nr. 1-Papier, Butanol-Wasser-Pyridin 6 : 3 : 2 als Laufmittel) in Komponenten mit den R_f-Werten 0,02, 0,09, 0,14 (Cholin), 0,18, 0,24 (Muscarin) und 0,31[3] spalten läßt, nach der Technik von W. H. Stein und S. Moore[4] auf Dowex 50-X8 (200—400 mesh) gebracht, so erhält man bei der Eluierung mit 2,5 n Salzsäure zunächst Cholin, nach einigen substanzfreien Fraktionen Muscarin (R_f 0,24, biologisch identifiziert) und schließlich eine Base mit dem R_f-Wert 0,18. Bei anschließender Behandlung der Säule mit 4 n Salzsäure läßt sich eine weitere Base mit R_f 0,09 isolieren (ohne experimentelle Angaben). K. Söllner

Über die Bestimmung von Anthracenderivaten in verschiedenen Drogen berichten M. R. Paris und M.-F. David-Cuny[5]. Zur Untersuchung kamen Bourdaine, Cascara, Rhabarber und Sennesblätter. Die Untersuchung wurde vor und nach Hydrolyse und Oxydation unter bestimmten Bedingungen vorgenommen. Auf diese Weise kann sowohl der Gehalt an freiem Anthrachinon und Anthranol als auch an gebundenem Anthranol und Gesamtanthracenen, bestimmt werden. Man extrahiert die Substanz nach Einstellen auf einen bestimmten p_H-Wert mit Äther oder Chloroform. Die Bestimmung wird im Colorimeter bei 500 mμ bzw. bei 520—530 mμ vorgenommen. Einzelheiten der Verfahren mögen der Originalarbeit entnommen werden. Doris Heiligmann

Zur quantitativen Bestimmung der Saponine in Drogen extrahiert man diese nach H. Ruyssen und P. de Moerloose[6] nach dem Entfetten mit Petroläther (z. B. Senega-Wurzel) bei 60° C mit einer Pufferlösung von p_H 7,4 (10 ml 1/15 m KH_2PO_4-Lösung + 40 ml 1/15 m Na_2HPO_4-Lösung + 0,65 g NaCl + Wasser auf

[1] Pharmazie **11**, 135—138 (1956). Universitäts- und Hygiene-Institut Leipzig.
[2] Chem. and Ind. **1956**, 23. Univ. Zagreb (Jugoslawien).
[3] Arhiv. kemiju (Zagreb) **27**, 107 (1955).
[4] J. biol. Chemistry **176**, 367 (1948) u. spätere Arbeiten; vgl. diese Z. **135**, 206 (1952); **151**, 73 (1956).
[5] Ann. pharmac. franç. **13**, 488—494 (1955). Fac. de Pharm., Paris.
[6] J. Pharmac. Belgique, N. S. **10**, 281—291 (1955). Univ. Gent (Belgien).

100 ml), kocht den Auszug zur Fällung von Proteinen rasch auf und filtriert. Nun bestimmt man den hämolytischen Index dieser Lösung nach an sich bekannter Methode mit defibriniertem Rinderblut, deren Technik die Verff. auf Grund ihrer langjährigen Erfahrungen genau beschreiben. Mit der gleichen Lösung ermittelt man die Oberflächenspannung nach der statischen Methode von WILHELMY und schließlich das Schaumvermögen durch 30 sec langes anhaltendes Schütteln, wobei eine 4,5 min lang haltbare, 1—2 mm hohe Schaumschicht entsteht, deren Höhe mit Lösungen von Saponinum purum „Merck" verglichen wird. Bei Durchführung der genannten Verfahren werden gut reproduzierbare und vergleichbare Werte erhalten. K. SÖLLNER

Bei der Isolierung eines neuen Cumarins und dem papierchromatographischen Nachweis der Cumarinsubstanzen der *Angelica Archangelica L.* konnte F. CORCILIUS[1] die bereits von E. SPÄTH u. Mitarb.[2] gefundenen 9 Cumarine isolieren und papierchromatographisch identifizieren. Zudem gelang ihm die Isolierung eines weiteren Cumarins, dem er den Namen Archicin gab. Sein Schmelzpunkt beträgt $F = 93°$ C, die Elementaranalyse ergibt die Formel $C_{15}H_{18}O_4$. Außerdem wurden auf dem Papierchromatogramm noch weitere 4—5 cumarinartige Substanzen festgestellt. — *Arbeitsweise.* Je 1 kg Rhizoma und Semen Angelicae, fein gemahlen, werden getrennt mit Äther erschöpfend extrahiert. Die Ätherextrakte werden eingeengt und chromatographiert. In Rhizom und Samen treten gleiche Cumarinflecken auf. Daher werden die Extrakte vereinigt, vollends abgedampft und mehrmals mit Petroläther geschüttelt. Nach mehreren Tagen scheiden sich aus der Petrolätherlösung Flocken aus, die aus Methanol umkristallisiert und fraktioniert kristallisiert, sich als Imperatorin ($F = 101°$ C), Angelicin ($F = 133$—$134°$ C) und Osthenol ($F = 126°$ C) erweisen. Nach der Trocknung im Vakuum wird die in Petroläther unlösliche Hauptmenge der Cumarine im Vakuum (Wasserstrahlpumpe) in 4 Fraktionen destilliert, von denen jede der Vakuumsublimation nach KLEIN unterworfen wird. Fraktion 1 (Luftbadtemperatur bis 250° C) enthält Angelicasäure ($F = 42{,}5°$ C) und Umbelliprenin ($F = 61$—$62°$ C); Fraktion 2 (250 bis 270° C): Xanthotoxin ($F = 128°$ C), Osthol ($F = 79$—$80°$ C), Bergapten ($F = 171$ bis 172° C), Osthenol sowie Umbelliprenin; Fraktion 3 (270—330° C) enthält u. a. die Phenolfraktion SPÄTH; Fraktion 4 (330—390° C): Osthol, Osthenol, Angelicin, Xanthotoxol, Bergapten und die Phenolfraktion. Aus der Mutterlauge von Fraktion 3 konnte Archicin isoliert werden. — Die papierchromatographische Untersuchung bedient sich der aufsteigenden Methode mit den Lösungsmittelgemischen Butanol—Eisessig—Wasser (4:1:5) und 10%ige Essigsäure auf Sch. & Sch. 2045 b-Papier. Zur Erkennung der Flecken dienen: 1. Fluorescenz im UV-Licht, 2. mehrere Minuten mit Ammoniak-Dampf behandeln, 3. mit 1%igem Aluminiumchlorid in Alkohol besprühen und 4. mit 2 n Natronlauge besprühen und über der Heizplatte leicht trocknen. K. WAGNER

Die Bestimmung von 3,5,5-Trimethylcyclohexylphenylglyoxylat in „Cyclospasmol" kann nach R. F. REKKER, M. J. E. ERNSTING und W. T. NAUTA[3] auf spektrophotometrischem oder polarographischem Weg erfolgen oder durch Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Cyclospasmol ist der 3,5,5-Trimethylcyclohexyl-

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 81—86 (1956). Fa. Gustav Klein GmbH., Zell a. Harmersbach.

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 754 (1933); **67**, 853 (1934); **70**, 248, 1023 (1937); **71**, 1667 (1938).

[3] Pharmac. Weekbl. **91**, 1—6 (1956). N. V. Koninklijke Pharm. Fabrieken v/h Brocades-Stheeman & Pharmacia, Amsterdam (Holland).

ester der Mandelsäure. *Spektrophotometrische Bestimmung.* Etwa 50 mg Cyclospasmol werden in einem 100 ml-Meßkolben in Äthanol gelöst. Man bestimmt die optische Dichte bei 2520, 2580 und 2640 Å in einer 10 mm-Zelle gegen Äthanol als Blindprobe. Bei den gegebenen Wellenlängen besitzt das reine Cyclospasmol Maxima in den Ultraviolettabsorptionsspektren. Die zugehörigen ε-Werte betragen 168, 205 und 160. Für je 0,1% an Phenylglyoxylat im Cyclospasmol nimmt die molare Extinktion in den Maxima um 10,8 bzw. 10,4 oder 7,2 zu. Mit Hilfe dieser Angaben berechnet man den Gehalt der Probe an Phenylglyoxylat. — *Polarographische Bestimmung.* Etwa 500 mg Cyclospasmol werden in 80 ml Äthanol gelöst, man füllt mit 0,5 n Kaliumchloridlösung auf 100 ml auf. Der Diffusionsstrom wird bei —1,50 V gemessen. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen dem Diffusionsstrom und dem Gehalt an Phenylglyoxylat. Bei Reihenuntersuchungen ist es bequemer, die Werte einer Eichkurve zu entnehmen. *Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin.* 50 mg Cyclospasmol werden in 1 ml aldehyd- und ketonfreiem Methanol gelöst, dann fügt man 1 Tropfen einer Lösung von 120 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 5 ml 30%iger Perchlorsäure hinzu. Nach dem Mischen läßt man 1 Std unter gelegentlichem Kratzen mit einem Glasstab stehen. Wenn kein Niederschlag auftritt, ist weniger als 0,3% Phenylglyoxylat vorhanden. Die Methode ist also für eine erste Orientierung geeignet. Mit Hilfe der spektralphotometrischen und polarographischen Methoden sind von den Verff. Cyclospasmolpräparate mit Gehalten von 0,07—0,58% Phenylglyoxylat untersucht worden. Barbara Grüttner

Den Nachweis von Antipyrin sowie von 1-Naphthylamin beschreiben F. Feigl, C. C. Neto und E. Silva[1]. Er beruht darauf, daß Nitrosoantipyrin in essigsaurer Lösung mit 1-Naphthylaminhydrochlorid einen violetten Azofarbstoff ergibt. — *Arbeitsweise. 1. Nachweis von Antipyrin.* Einen Tropfen der Probelösung versetzt man mit 1 Tropfen Eisessig und 1 Tropfen einer 5%igen $NaNO_2$-Lösung (zur Überführung des Antipyrins in die Nitrosoverbindung) und wartet 5 min, wobei man gelegentlich schüttelt. Sodann zerstört man überschüssiges Nitrit durch Zugabe einer Messerspitze Natriumazid, fügt nach Aufhören der Gasentwicklung mehrere Milligramme festes 1-Naphthylaminhydrochlorid hinzu und erwärmt 1—2 min auf dem Wasserbad. Je nach Menge des vorhandenen Antipyrins entwickelt sich dabei eine mehr oder weniger intensive violette Farbe. Bei sehr schwachen Färbungen ist es angebracht, eine Vergleichsprobe durchzuführen. Die Nachweisgrenze beträgt 2,0 μg Antipyrin, die Grenzkonzentration 1 : 25000. *Pyramidon* stört den Nachweis nicht. — 2. *Nachweis von 1-Naphthylamin.* Das erforderliche Nitrosoantipyrinreagens bereitet man durch Auflösen von 1 g Antipyrin in 20 ml Essigsäure (1 : 1) und Zusatz von 0,6 g $NaNO_2$. Nach 10 min (gelegentlich schütteln) gibt man 0,5 g Natriumazid zu und verdünnt mit Essigsäure (1 : 1) auf 150 ml. Das Reagens ist mehrere Tage haltbar. Zur Ausführung des Nachweises versetzt man die essigsaure Lösung der Probe (freie Base oder Hydrochlorid) mit einem Tropfen des Reagenses und erwärmt 1—2 min auf dem Wasserbad. Hierbei entwickelt sich dann — wie bei dem umgekehrten Nachweis des Antipyrins — die violette Farbe. Die Nachweisgrenze beträgt hier 0,5 μg 1-Naphthylamin, die Grenzkonzentration 1 : 100000. Die Reaktion wird durch Mineralsäuren verhindert; die Zugabe von festem Natriumacetat beseitigt jedoch diese Störung. *2-Naphthylamin* gibt die Reaktion nicht. *Anilin* ergibt als Acetat ebenfalls einen violetten Azofarbstoff mit Nitrosoantipyrin, seine mineralsauren Salze reagieren jedoch nicht. *Naphthylaminsulfonsäuren* geben eine ähnliche Reaktion; sie ist jedoch weit weniger empfindlich und liefert braune oder braunrote Produkte, ebenso wie auch das *1,8-Naphthylendiamin.* Die Farbe des Reaktionsproduktes von 1-Naphthylamin verschiebt sich also nach Braun,

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1319—1320 (1955). Min. Agricult., Rio de Janeiro.

wenn saure oder basische Gruppen in den aromatischen Ring eingeführt werden. — Es wird angenommen, daß sich die beschriebene Reaktion — die auch nach der *Tüpfelmethode* ausgeführt werden kann — allgemein zum Nachweis solcher aromatischer Verbindungen eignet, die echte C-Nitrosoderivate ergeben.

F. Schärtl

Die colorimetrische Bestimmung von Phenacetin durch F. J. Bandelin und R. E. Pankratz[1] beruht auf seiner vollständigen Hydrolyse zu p-Phenetidin und der nachfolgenden Farbbildung durch Diazotierung und Kupplung mit 2-Naphthol. Die Farbintensität des in der Reaktion gebildeten p-Phenetidins ist proportional der Phenacetinmenge. Zur Aufstellung einer Standardkurve wird eine Lösung verwendet, die 0,1 g frisch sublimiertes p-Phenetidinhydrochlorid gelöst in 1 l Wasser mit 1 ml Eisessig enthält. Hiervon werden 5 aliquote Teile zwischen 2 bis 10 ml in je einen 100 ml-Meßkolben pipettiert und auf 25 ml mit Wasser verdünnt. Nach dem Hinzufügen von je 2 ml 10%iger Salzsäure und 1 ml 1%iger Natriumnitritlösung werden die Flaschen geschüttelt und 3 min stehengelassen. Danach wird je 1 ml 5%ige Ammoniumsulfamatlösung zugefügt und 1 min stehengelassen. Die Lösungen werden dann mit 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Natriumhydroxydpuffer (5 g $NaHCO_3$ + 2 g NaOH in 100 ml Wasser) annähernd neutralisiert und vorsichtig geschüttelt. Die Farbe wird durch Zufügen von 1 ml 1%igem 2-Naphthol in Aceton entwickelt. Nach energischem Schütteln läßt man 15 min stehen, löst den gefärbten Niederschlag durch Zufügen von 40 ml Aceton und füllt mit Wasser auf genau 100 ml auf. Bei der Bereitung der Reagensblindprobe wird die Phenetidinlösung durch 25 ml Wasser ersetzt. Es wird die Absorption bei 470 mμ gegen die Reagensblindprobe gemessen. $E^{1\,\%}_{1\,cm}$ für p-Phenetidinhydrochlorid bei 470 mμ beträgt 845, und für p-Phenetidin 820. Bei der Kupplung mit der Diazoniumverbindung soll annähernd p_H 8 vorliegen. Die gebildete Farbe ist über Stunden haltbar. Zur Ausführung der Hydrolyse wird 0,1 g Phenacetin in einem 100 ml-Meßkolben eingewogen. Es werden 20 ml 10%ige Schwefelsäure zugefügt, dann wird 3 Std auf dem Dampfbad erwärmt und mit Wasser aufgefüllt. 50 ml dieser Lösung werden auf genau 1 l verdünnt. Hiervon werden genau 10 ml in einen 100 ml-Meßkolben übertragen und wie oben weiterbehandelt. Vollständige Hydrolyse kann nur mit niedrigen Säurekonzentrationen erreicht werden. Die Ergebnisse weichen bis etwa 0,5% vom theoretischen Wert ab. — Gewisse aromatische primäre Amine stören die Methode und können zum Teil durch Extraktion vorher abgetrennt werden. Die gewöhnlich mit Phenacetin in Arzneimitteln kombinierten Verbindungen, wie Aspirin, Coffein, Codein und Antihistamine, stören nicht; die Untersuchung der Tabletten oder Kapseln kann vielmehr ohne Abtrennung obiger Substanzen erfolgen.

K. Wagner

Ein gewichtsanalytisches Bestimmungsverfahren für das Antiemeticum 3-(Dimethylamino-3-propyl)-10-dibenzophenothiazinchlorid (*Megaphen*, *Chlorpromazin*, *Largactil*) wird von J. Blažek und Z. Stejskal[2] beschrieben. — Die etwa 20 mg Chlorpromazin enthaltende Lösung wird mit Wasser auf 20 ml verdünnt und bei 70° C mit 1 ml 35%iger Salzsäure und tropfenweise unter Rühren mit 8 ml 10%iger Silicowolframsäure versetzt. Der Niederschlag wird im Glasfiltertiegel abgesaugt, mit 20 ml Wasser gewaschen, bei 110° C getrocknet und gewogen. 30,65% des Niederschlagsgewichtes sind Chlorpromazin. — Die Bestimmungsfehler betragen ±5%.

H. Kurtenacker

[1] Analyt. Chemistry **28**, 218—221 (1956). Flint, Eaton & Co., Decatur, Ill. (USA).

[2] Pharmazie **11**, 27—28 (1956). Inst. f. Arzneimittelkontrolle, Prag (ČSR).

Die spektrophotometrische Bestimmung von Terpinhydrat kann nach H. Platt und A. E. James[1] auf die Umsetzung mit Phosphormolybdänsäure begründet werden. Das gebildete Molybdänblau ist direkt proportional der Konzentration von anwesendem Terpinhydrat. 5 ml Molybdophosphatlösung, 1,50 ml des verdünnten Elixiers (1,28 mg Terpinhydrat) und 6 ml konz. Schwefelsäure (1,84) werden in einem 100 ml-Meßkolben unter Schütteln anteilweise gemischt und abgekühlt. Nach 15 min wird zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt und 9 min später eine aliquote Menge bei 660 mμ gegen eine Blindprobe gleicher Zusammensetzung, jedoch ohne Elixier, gemessen. Innerhalb einer Konzentration von 0,85—2,55 mg 100 ml wird das Beersche Gesetzt befolgt. Analysen einiger Markenartikel und Spezialitäten werden aufgeführt. Nach Aufstellung der Eichkurve benötigt die Untersuchung 20—25 min Arbeitszeit. K. Wagner

Die Bestimmung von Campher in pharmazeutischen Zubereitungen durch H. C. Mital und K. N. Gaind[2] entspricht den chemischen Methoden, die zur Bestimmung von Carbonylgruppen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin oder Hydroxylaminhydrochlorid angewandt werden. 5 g Campher werden zu 100 ml in destilliertem Terpentinöl (26,5 g Natriumhydroxyd in 500 ml Wasser gelöst, mit 500 ml Terpentinöl gemischt und im Wasserdampfstrom destilliert) gelöst. 5 ml der Lösung werden mit 20 ml 95%igem, aldehydfreiem Äthanol, 10 ml 4%igem äthanolischem Hydroxylaminhydrochlorid und 0,3 g Natriumhydrogencarbonat 4 Std am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Kühler mit 20 ml Leichtpetroleum (Kp 50 bis 60° C) durchgespühlt. Die Mischung wird mit 0,2 n Salzsäure titriert, Dimethylgelb dient als Indicator. Die Kontrollprobe wird auf den gleichen Farbton eingestellt. Beide Lösungen werden dann mit 0,2 n Kaliumhydroxydlösung gegen Phenolphthalein auf Blaßrot titriert, um das nichtreagierte Hydroxylaminhydrochlorid zu erfassen. Der Camphergehalt wird aus der Volumendifferenz des Kaliumhydroxyds in den beiden Titrationen errechnet. 1 ml 0,2 n KOH-Lösung entspricht 0,0304 g Campher. In entsprechender Weise wurden Campher (0,2 g), Campherspiritus (2 ml), Campherliniment (1,0 g). Terpentinliniment (50 ml), flüchtiges Campherliniment (20 ml) und Seifenliniment (50 ml) untersucht. Die Ergebnisse liegen zwischen 96% und 102%. K. Wagner

Zu der gravimetrischen Santonin-Bestimmungsmethode von N. A. Qazilbash[3] machten Kassner, Johnson und Terry[4] *folgende Abänderungsvorschläge.* 1. Anstatt gepulverter solle geschrotete Droge verwendet werden. 2. Die Perkolation solle bis zur Erschöpfung der Droge fortgesetzt werden. 3. Anstatt frisch bereiteter 5%iger solle eine gesättigte Lösung von Bariumhydroxyd verwendet werden. 4. Zur Lösung des zur Trockne eingedampften Benzolauszuges solle Chloroform verwendet werden. 5. Anstatt einer Mischung von Tierkohle und Kieselgur solle nur Tierkohle benützt werden. In vorliegender Arbeit widerlegt N. A. Qazilbash[5] diese Modifizierungsvorschläge mit folgenden Begründungen: 1. Bei Verwendung geschroteten Materials wird mehr Lösungsmittel verbraucht, ohne daß ein besserer Effekt erzielt wird. 2. Die Erschöpfung der Droge bedingt höhere Lösungsmittelverluste und führt zu einem stärker verunreinigtem Endprodukt. 3. Theoretische Überlegungen rechtfertigen den Einsatz größerer $Ba(OH)_2$-Mengen nicht. 4. Bei Verwendung von $CHCl_3$

[1] J. Amer. pharmac. Assoc. sci. Edit. **44**, 666—668 (1955). Temple Univ. School of Pharm., Philadelphia, Pa. (USA).

[2] J. Pharmacy Pharmacol. 8, 37—41 (1956). Medical College, Amritsar.

[3] J. Pharmacy Pharmacol. **3**, 105 (1951); vgl. diese Z. **134**, 456 (1951/52).

[4] J. Pharmacy Pharmacol. **5**, 245 (1953).

[5] J. Pharmacy Pharmacol. 8, 27—32 (1955). Islamia College, Peshawar.

zur Lösung des eingedampften Benzolextraktes enthält das anschließend isolierte Santonin mehr Verunreigungen. 5. Werden Gemische von Tierkohle und Kieselgur zur Filtration verwendet, so wird bei gleichschneller Filtration das Endprodukt reiner, wie der Verf. durch Vergleich der Schmelzpunkte des gewonnenen Santonins darlegt (Tabellen im Original). K. Söllner

2-Benzyl-4,6-imidazolin(I) *(Divascol, Priscol, Benzolin, Pridazol, Vasodil)* ermittelt man in pharmazeutischen Zubereitungen durch Titration des Anions (Chlorid) mit Silbernitrat (potentiometrisch) oder durch Kjeldahl-Stickstoffbestimmung. J. Blažek und Z. Stejskal[1] empfehlen jedoch die gravimetrische Bestimmung in Form unlöslicher Verbindungen der Base. — *Bestimmung als Reineckat.* Die etwa 100 mg Substanz entsprechende Injektionslösung, verdünnt man mit Wasser auf 20 ml und versetzt unter ständigem Rühren mit 15—20 ml 2%iger Reinecke-Salzlösung. Man kühlt das Gemisch 30 min in Eis, filtriert durch ein Glasfilter G 4, spült 3 mal mit je 30 ml einer 0,006%igen Reinecke-Salzlösung nach, trocknet 2 Std bei 100° C und wägt. Der Umrechnungsfaktor auf I-chlorid beträgt 0,4099. Von den durch Stickstoffbestimmungen erhaltenen Werten unterscheiden sich die nach dieser Fällungsmethode um etwas 0,5%. — *Als Silicowolframat.* Man verdünnt eine etwa 50 mg I entsprechende Menge Injektionsflüssigkeit mit Wasser auf 20 ml, erwärmt auf 70° C und versetzt mit 1 ml 37%iger Salzsäure. Unter ständigem Rühren tropft man eine 10%ige wäßrige Lösung Silicowolframsäure zu. Den Niederschlag filtriert man ab (Glassintertiegel G 4), spült mit 20 ml Wasser nach, trocknet den Rückstand bei 100° C zum konstanten Gewicht und erhält durch Multiplikation mit 0,2232 das I-Chloridgewicht. Die maximalen Fehler liegen bei 2,5%. — Die erste Methode ist also genauer. H. Freytag

Zur Mikrobestimmung von Isonicotinsäurehydrazid (INH) geben J. Wagner, P. Kraus und B. Večerek[2] ein einfaches Verfahren an, das auf der Reduktion von Kaliumquecksilber(II)-jodid in alkalischer Lösung und Messung der entstandenen Trübung nach dem Ansäuern beruht. In der angesäuerten Lösung stören Ammoniumsalze (in fünffachem Überschuß) die Bestimmung nicht. Auch Glucose ist ohne störenden Einfluß. In reinen Lösungen können noch 2 μg Isonicotinsäurehydrazid je Milliliter Lösung bestimmt werden. Im Serum liegt die Bestimmungsgrenze bei 2,5 μg/ml. — *Ausführung.* Man versetzt 0,5 ml der 1—20 μg INH enthaltenden Lösung mit 0,5 ml 5%iger Kaliumquecksilber(II)-jodidlösung (2,06 g KJ + 2,94 g HgJ_2 in 100 ml) und 1 ml 1 n Natronlauge, säuert nach 1 min mit 2 ml 2 n Essigsäure an und mißt frühestens nach 5 min im Pulfrich-Photometer mit Filter S 47. Die mit 4—20 μg INH in 0,5 ml aufgestellte Eichkurve ist eine Gerade. — *Bestimmung im Serum.* 1 ml Serum wird zur Enteiweißung mit 2 ml gesätt. $Ba(OH)_2$-Lösung und nach 5 min mit 2 ml 8,8%iger $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$-Lösung versetzt. Nach 10 min zentrifugiert man, versetzt 1 ml der überstehenden klaren Lösung mit 2 ml K_2HgJ_4-Lösung und 1 ml 2 n Natronlauge, säuert nach genau 1 min mit 2 ml Eisessig an und mißt nach weiteren 5 min wie oben. Zur Aufstellung der Eichkurve dienen Sera, die mit gemessenen Mengen INH-Lösung versetzt werden. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 2,5 μg INH in 1 ml Serum. Der größte Bestimmungsfehler beträgt 5—8%.
Z. Stejskal

Das analytische Verhalten des Lokalanaestheticums Chlorprocain (Hydrochlorid des Diäthylaminoäthylesters der 2-Chlor-4-aminobenzoesäure) wurde von

[1] Československ. Farmac. 4, 506—508 (1955) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Inst. z. Arzneimittelkontrolle, Prag.

[2] Československ. Farmac. 4, 389—392 (1955) [Tschechisch]. Inst f. mediz. Chem. u. Forsch.-Inst. f. Tuberkulose, Prag.

M. Hädicke[1] untersucht. Verf. beschreibt die physikalischen und chemischen Eigenschaften und vergleicht sie mit denen des nahe verwandten *Novocains* (Procain, Jenacain). Zur Unterscheidung von Novocain eignen sich neben dem Schmelzpunkt die Fällungsreaktionen mit 1%iger wäßriger Flaviansäurelösung (2,4-Dinitro-α-naphthol-7-sulfonsäure), mit 1%iger wäßriger Reineckesalzlösung oder mit gesättigter, wäßriger Dilitursäurelösung (5-Nitrobarbitursäure); Chlorprocain und Novocain weisen dabei jeweils verschiedene Kristallformen auf (Abb. im Original). Zur quantitativen Bestimmung des Chlorprocains wird das von A. Wankmüller[2] für Novocain angegebene bromometrische Verfahren empfohlen, sowie auch die Fällung mit Reineckesalz und anschließende titrimetrische Bestimmung des Reineckates, die von H. Vogt[3] für Atropin beschrieben wurde (und auch für Novocain geeignet ist[4]). F. Schärtl

Die quantitative colorimetrische Bestimmung von 2-Chlorprocain(I) und Procain studierten K.-H. Boltze, H. Hofmann und H. Katzmann[5] in vergleichenden Untersuchungen. Von den zahlreichen Substanzen, die mit den genannten Anaesthetica Azofarbstoffe bilden (20 Literaturangaben über colorimetrische Bestimmungsmethoden), erwiesen sich die Naphthylaminodisulfosäuren als für quantitative Ermittelungen ungeeignet. Mit α-Naphthylamin oder Äthyl-α-naphthylamin ließ sich noch je 1 μg/ml I und 0,5 μg/ml Chlor-p-aminobenzoesäure (II) mit einem Fehler von ± 3,5% bestimmen, während für naphthionsaures Natrium bei Gesamtmengen von 5—100 μg I bzw. II noch 2 μg I/ml bzw. 1 μg II/ml erfaßbar sind, wobei die Fehlergrenze bei 1,3—1,4% liegt. Mit dieser Substanz lassen sich auch die I- bzw. II-Werte in Blutserum und Urin mit 99,0 ± 1,0% bzw. 98,5 ± 1,2% Genauigkeit bestimmen. Die Bromkresolgrünmethode läßt noch 1 μg/ml Untersuchungsflüssigkeit erkennen, gibt aber mit II kein Farbstoffaddukt. Außerdem ist bei dieser Bestimmungstechnik die genaue Einhaltung des p_H-Wertes der Analysenlösungen erforderlich. Die Arbeit enthält ausführliche Arbeitsvorschriften, zahlreiche Eichkurven und Tabellen mit den Versuchsergebnissen. K. Söllner

Photometrische Bestimmung von Tetraäthylthiuramdisulfid (Disulfiram). Nach B. Salvesen und L. Domange[6] gibt Tetraäthylthiuramdisulfid (TATDS) in organischen Lösungsmitteln mit metallischem Kupfer eine intensive gelbe Farbe, die zur quantitativen Bestimmung von TATDS benutzt werden kann. Die Zeit der Farbentwicklung bis zum Maximum ist stark abhängig vom benutzten Lösungsmittel; sie beträgt bei Aceton etwa 7 Std, bei Cyclohexan etwa 25 Std. — *Arbeitsvorschrift.* Zur Aufstellung der Eichkurve nimmt man Lösungen, die 200—1000μg TATDS in 100 ml Aceton enthalten. Zu diesen Lösungen gibt man ungefähr 0,45 g gut gereinigte Kupferspäne, läßt unter gelegentlichem Schütteln 7 Std bei Zimmertemperatur stehen und überprüft, ob das Maximum der Absorption (434 mμ) erreicht ist. Die Endfarbe ist 30—60 min stabil. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich von 200—1000 μg/100 ml erfüllt. In gleicher Weise verfährt man bei der Bestimmung der unbekannten Lösung. Dieselbe Farbreaktion gibt auch das

---

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **94**, 384—388 (1955). Staatl. Inst. Arzneimittelprfg., Jena.

[2] Pharmazie **4**, 510 (1949); vgl. diese Z. **134**, 303 (1951/52).

[3] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **90**, 1 (1951); vgl. diese Z. **134**, 398 (1951/52).

[4] Gebert, P.: Diss. Jena 1954.

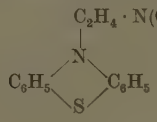
[5] Pharmazie **10**, 713—725 (1955). Univ. Jena.

[6] Ann. pharmac. franç. **13**, 499—502 (1955). Lab. National Controle des Médicaments. Faculté de Pharmacie, Paris.

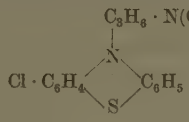
Tetramethylthiuramdisulfid, während andere Derivate dieser Stoffklasse nicht oder sehr langsam mit metallischem Kupfer reagieren. H. SPECKER

Über die Isolierung von α-Elaterin, Citrulluin, Citrullen und Citrullinsäure aus Citrullus colocynthys berichten R. H. SIDDIQUI, I. R. SIDDIQUI und S. MUHAMMAD[1]. Hierzu werden die Früchte zunächst über 2 Tage bei Zimmertemperatur mit Alkohol behandelt. α-Elaterin kristallisiert aus dem erhaltenen Extrakt aus. Die Mutterlauge wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand nach Behandeln mit Äther und Petroläther mit Äthylacetat extrahiert. Der Extrakt wird nach Auswaschen mit verdünnter Sodalösung und Ansäuren mit Salzsäure über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Citrulluin erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels als kristallines Pulver. Die oben erhaltene salzsaure Lösung wird mit Na_2CO_3 alkalisch gemacht und mit Äthylacetat extrahiert. Aus dem Extrakt erhält man Citrulluen. Die Citrullinsäure ergibt sich aus der oben erhaltenen Na_2CO_3-Lösung, indem man ansäuert und mit Äthylacetat extrahiert. DORIS HEILIGMANN

Über den Nachweis und die Bestimmung einiger Antihistaminica berichten H. BRÄUNIGER und R. HOFMANN[2]. Zur Untersuchung kamen *Thiantan* (I), *Propaphenin (Megaphen)* (II) und *AH3* (III).



I



II

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5O \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$$

III

Außer den von H. AUTERHOFF[3] angewandten Reagentien werden noch Pikrinsäure, Dipikrylaminmagnesium, REINECKE-Salz, ERDMANN-Salz und Tetraphenylbornatrium in bezug auf ihre Eignung zum Nachweis untersucht. — *Quantitative Bestimmung.* Da die Stoffe als Hydrochloride vorliegen, ist die *Titration mit $AgNO_3$-Lösung* anwendbar. Sie gibt für I und II gute Resultate bei Verwendung von Bromphenolblau oder Fluorescein als Adsorptionsindicatoren, bei III ergeben sich etwa 7% betragende Unterwerte. In Ampullen von I, die Thiosulfat enthalten, muß man dieses zunächst mit Fe^{III}-H_2O_2 zu Sulfat oxydieren; in der erhaltenen sauren Lösung bewährt sich Säureviolett 4 BL[4] als Adsorptionsindicator. Bei Anwendung der Methode auf Ampullen von II wird auch das im Phenothiazinring enthaltene Cl-Atom miterfaßt. — Die *maßanalytische Bestimmung mit Tetraphenylbornatrium* nach W. RÜDORFF und H. ZANNIER[5] liefert bei genauer Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen genaue Werte. — Weitere Bestimmungsmöglichkeiten bestehen in der Fällung mit REINECKE-Salz, Auflösung des Niederschlages in Aceton und entweder Erfassung des Rhodan-Ions durch argentometrische Titration oder Messung der Ex-

[1] J. Indian chem. Soc. **32**, 669—672 (1955). Government College, Lahore (W.-Pakistan).

[2] Pharmazie **10**, 644—648 (1955). Univ. Rostock.

[3] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **283**, 244 (1950); **284**, 123 (1951); **285**, 14 (1952); vgl. diese Z. **141**, 390 (1954).

[4] MÜLLER, G., und A. DETTER: Dtsch. Apotheker-Ztg. **94**, 1119 (1954); vgl. diese Z. **147**, 138 (1955).

[5] Diese Z. **137**, 1 (1952).

tinktion der Acetonlösung im LANGE-Colorimeter. — Schließlich lassen sich die Antihistaminica als Basen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, z. B. Eisessig, mit *Perchlorsäurelösung (in Dioxan)* genau titrieren. Da der Farbumschlag des Methylviolettindicators nicht sehr scharf ist, arbeitet man mit Vergleichslösungen. — *Arbeitsweisen.* Bei der *argentometrischen Bestimmung* werden 10 ml einer 2,5%igen Substanzlösung nach Zusatz von 20 ml Äthanol und 10 Tr. einer 0,5%igen Bromphenolblaulösung bis zum Farbumschlag nach Gelb mit 2 n Essigsäure versetzt und mit 0,1 n Silbernitratlösung bis zum Farbumschlag von Grünblau nach Blau titriert. Bei Fluorescein als Indicator erfolgt der Farbumschlag von Gelb nach Orange. Bei Gegenwart von Thiosulfat wird eine bestimmte Menge einer 1%igen wäßrigen Substanzlösung mit 0,1 g Eisen(III)-nitrat und 2 Tr. 2 n Schwefelsäure versetzt, die rote Lösung erwärmt und bis zur vollständigen Farbaufhellung tropfenweise mit 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt. Gegebenenfalls müssen noch 10—20 ml Wasser zugesetzt werden. Nach dem Abkühlen fügt man Wasser bis zu 50—60 ml Gesamtvolumen zu, gibt ferner noch 2 Tr. einer 2%igen wäßrigen Lösung von Säureviolett 4 BL zu und titriert aus einer Mikrobürette mit 0,1 n Silbernitratlösung bis zur Violettfärbung. — Bei Durchführung des Aufschlusses mit REINECKE-Salz löst man die Substanz in 10 ml Wasser und setzt 1 ml 2 n Schwefelsäure und 6,5 ml einer 2%igen REINECKE-Salzlösung zu. Nachdem über Nacht im Eisschrank belassen wurde, wird abfiltriert, mit 15 ml Eiswasser nachgewaschen und der Niederschlag in 10 ml Aceton gelöst. Nach Zugabe von 25 ml Wasser und 2 ml FEHLING II-Lösung kocht man 10 min, kühlt stark ab und versetzt tropfenweise mit Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaktion. Dann werden 10 ml 0,1 n Silbernitratlösung sowie 5 Tr. Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung als Indicator zugegeben und mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung zurücktitriert. — Die *Bestimmung mit Tetraphenylbornatrium* wird so durchgeführt, daß 10 ml einer etwa 1%igen Untersuchungslösung auf p_H 4—6 gebracht werden (Zugabe von 0,5 ml 2 n Essigsäure und 1 g Natriumacetat) und nach Hinzufügen von 4 ml einer 3%igen Tetraphenylbornatriumlösung nach 25 min abfiltriert wird. Man wäscht mit 5 ml einer Lösung, die 1% Essigsäure und 3% Tetraphenylbornatriumlösung enthält, nach und löst den Niederschlag in 10 ml Aceton. Dann werden 5 ml 2 n Essigsäure und 1 ml 0,1 n Kaliumbromidlösung (Zusatz von Kaliumbromid muß bei der Berechnung berücksichtigt werden) zugegeben und mit 0,1 n Silbernitratlösung gegen Eosin (0,5%ige Lösung) als Indicator titriert. — Bei dem dritten Verfahren wird die Substanz in 10 ml Eisessig gelöst, mit 5 ml Quecksilberacetatlösung (6%ig in Eisessig) und mit 5 Tr. einer 0,5%igen Methylviolettlösung (in Eisessig) versetzt und mit 0,1 n Perchlorsäure-Dioxanlösung auf Umschlag nach Grün titriert. — Zur *colorimetrischen Bestimmung* werden 10, 20, 30 und 40 mg der Reineckate in jeweils 25 ml Aceton gelöst und die Extrakte im LANGE-Colorimeter unter Verwendung von 1 cm-Küvetten gemessen. Die Verff. konnten mit den oben beschriebenen Verfahren gute Übereinstimmungen erzielen.

DORIS HEILIGMANN

A. OSOL und C. N. SIDERI[1] führen die *Identifizierung von Antihistaminen* mit gebräuchlichen Reagentien und Geräten durch. Farbreaktionen von einigen Antihistaminen mit verschiedenen Säuren oder anderen Reagentien wurden bereits von H. AUTERHOFF[2] beschrieben. Verff. untersuchen und führen in einer Zusammenstellung die Farbreaktionen an, die sie von den Antihistaminen der U.S.P. XV mit Schwefelsäure erhalten. 25 mg des Stoffes in 5 ml Schwefelsäure

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **44**, 761—762 (1955). College of Pharm. a. Science, Philadelphia, Pa. (USA).

[2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **283**, 244 (1950); **284**, 123 (1951); **285**, 14 (1952); vgl. diese Z. **141**, 390 (1954).

(U.S.P.) werden während 2 min in der Farbentwicklung beobachtet, dann wird mit 20 ml Wasser verdünnt und der Farbwechsel wiederum 2 min lang beobachtet. Auf Antistin, welches nicht mit Schwefelsäure reagiert, wird Salpetersäure einwirken gelassen. Die Farbreaktionen der einzelnen Antihistamine sind dem Original zu entnehmen. Sie sind genügend charakteristisch, um Diparalen (Perazil), Tagathen, Chlor-Trimeton, Benadryl, Decapryn, Histadyl (Thenylen), Thephorin, Pyrrolazots, Neo-Antergan, Thenfadil, Neohetramine zu unterscheiden und zu identifizieren. K. Wagner

S. M. Blaug und L. C. Zopf[1] geben eine generelle *Antihistaminbestimmung* (Titration mit 0,1 n Salzsäure) *unter Anwendung von Ionenaustauschern* an. Die Antihistaminsalze werden durch Ionenaustauscher in die freie Base verwandelt. Zur Anwendung gelangen ein schwach basischer Anionenaustauscher Amberlite IR-4B, ein stark basischer Amberlite IRA-410 und ein Kationenaustauscher von Carbonsäuretyp Amberlite IRC-50 mit einer Teilchengröße von 0,2—0,4 mm. Die Austauscher werden durch mehrmaliges alternierendes Waschen mit n Salzsäure und 0,5 n Natronlauge und schließlich mit Wasser bis zur negativen Phenolphthaleinreaktion gereinigt. Die Regeneration in der Säule erfolgt bei 10 ml IR-4B mit 100 ml 4%iger Natriumcarbonatlösung, bei IRA-410 mit 4%iger Natronlauge, bei IRC-50 mit 100 ml n Salzsäure. In allen Fällen wird mit Wasser bis zur Neutralreaktion (Phenolphthalein bzw. Bromthymolblau) gewaschen. Die Rohre (200 × 10 mm), in die die Säulen in üblicher Weise auf einem Glaswollepfropf geschüttet und mit einem ebensolchen Pfropf bedeckt werden, tragen oben eine Erweiterung zur Aufnahme der Untersuchungsproben. Man läßt zunächst 20 ml Lösungsmittel (60%iges Äthanol) durch die Säule fließen, gibt die Untersuchungsproben von etwa 0,25 mval Antihistaminsalz, gelöst in 15—20 ml 60%igem Äthanol, auf und stellt die Durchlaufgeschwindigkeit auf 60 Tropfen/min ein. In 50 ml Eluat wird mit 0,1 n Salzsäure gegen Bromkresolgrün titriert. Nach 4maligem Gebrauch wird regeneriert. Im allgemeinen bewährt sich IRA-410 als der stärker basische Austauscher besser, er hält auch mehr Farbstoffe zurück und Stärke, Milchzucker, Talkum, Gelatine und Rohrzucker stören nicht. Man kommt auch meist mit 10 ml Harz in der 20 cm-Säule aus. Enthalten die Präparate Ephedrin, Ammonium- oder Alkalisalze, muß die Lösung erst eine Säule aus 20 ml IRC-50 passieren, die auch mit 60%igem Äthanol gewaschen wird. 40 ml Eluat durchlaufen dann eine 10 ml IRA-410 Säule. Es wird nachgewaschen bis 100 ml abgelaufen sind, die dann titriert werden. In den verschiedensten Arzneimittelzubereitungen lassen sich nach entsprechender Behandlung (Filtrieren, Extrahieren usw.) die Antihistamine zu 96—101% bestimmen. Verff. haben 10 verschiedene Antihistamine geprüft. E. Müller, Würzburg

Über das Verhalten und die Unterscheidung einiger Antihistamine und Alkaloide in absteigender Chromatographie berichten Q. C. Belles und H. W. Sievert[2]. Wegen seiner charakteristischen Reaktion mit dieser Gruppe tertiärer Amine wird Kaliumjodoplatinat-Reagens (5 ml 5%iges Platinchlorid in 1 n-Salzsäure + 45 ml 10%ige Kaliumjodidlösung + 100 ml dest. Wasser, aufbewahrt in braunen Flaschen) als allgemeine Zerstäuberflüssigkeit zur Entwicklung verwendet. — *Bestimmung.* Man löst 10—50 mg *Tabletten, Kapseln oder Pulver* in etwa 2—5 ml 0,5 n Salzsäure, stellt mit gesättigter Natriumcarbonatlösung auf p_H 9,0 ein und extrahiert mit dem doppelten Volumen Chloroform-Isobutylalkoholgemisch (80 : 20 ml). Man filtriert,

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 9—12 (1956). State Univ. Iowa City, Iowa (USA).

[2] J. Lab. clin. Med. **46**, 628—640 (1955). Branch Sixth Army Area Medic. Lab., Fort Lewis, Wash. (USA).

dampft unter Zusatz von 4—5 Tropfen 1 n Salzsäure zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in gemessener Menge absoluten Alkohols auf. Die *Urin- und Blutextraktion* erfolgt im wesentlichen nach L. R. Goldbaum und L. Kazyak[1], die Handhabung bei *Geweben* nach G. J. Mannering, A. C. Dixon, N. V. Carroll und O. B. Cope[2]. An 0,01 ml des alkoholischen Extraktes wird zunächst auf Filtrierpapier geprüft, ob Kaliumjodoplatinat die typische blauschwarze Reaktion hervorruft. Negativer Ausfall zeigt an, daß Alkaloide und Antihistamine abwesend sind. Bei positivem Ergebnis fährt man wie folgt fort: Es werden 6 mit 1 n Salzsäure bzw. mit einer Pufferlösung von p_H 6,5 imprägnierte, trockene Papierstreifen verwendet, die 14 Std lang in den Chromatographiergefäßen einer Butanol-Wasseratmosphäre (800 ml n-Butanol mit dest. Wasser gesättigt) ausgesetzt werden. In verschiedenen Gefäßen mit je einem Streifenpaar werden als Lösungsmittel verwendet: 1. mit 1 n Salzsäure gesättigter n-Butylalkohol, 2. n-Butylalkohol-1 n Salzsäurelösung (10 ml n Salzsäure, n-Butylalkohol auf 100 ml), 3. n-Butylalkohol gesättigt mit p_H 6,5-Phosphatpuffer. Die getrockneten Chromatogramme werden zunächst auf fluorescierende Flecke geprüft, deren R_f-Werte berechnet werden. Ein Streifen eines jeden Paares wird nach C. F. Hübner[3] 15 min mit Bromcyan behandelt, auf fluorescierende Flecke geprüft, mit Benzidin-Alkohollösung (250 mg Benzidin in 100 ml 50%igem Alkohol) leicht besprüht, wieder 20 min lang in das Bromcyangefäß gehängt und auf charakteristische Farbreaktionen beobachtet. Die trockenen Papiere werden dann mit Jodoplatinatreagens besprüht und die R_f-Werte berechnet. Auf einem anderen Papierstreifen wird die Fleckenprüfung vorgenommen, indem während des Besprühens mit Jodoplatinat ein Pappkarton auf dem Papier langsam herabbewegt wird, bis eine Fleckenfront erkannt ist. Der Rest des Flecks wird mit frisch bereitetem Kieffers Reagens (50 ml 1%ige $K_3Fe(CN)_6$-Lösung + 50 ml 10%ige $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$-Lösung) leicht besprüht, wobei nur die augenblicklich entstehende blaue Farbe bewertet wird. Eine quantitative Auswertung kann mit Hilfe der beiden restlichen Streifen erfolgen, indem hier der auf der Dublette ermittelte R_f-Bereich ausgeschnitten, gerollt und in einen Zylinder mit gesättigter Natriumboratlösung (p_H 9) gelegt wird. Man extrahiert dann mit 25 ml Isobutanol-Chloroform (1 : 4) und photometriert zwischen 220 mμ und 320 mμ in Abständen von 5 mμ. Man vergleicht mit den auf durchsichtiges Seidenpapier aufgetragenen Absorptionskurven alle bekannten Verbindungen gleicher Maxima und Minima. Untersucht wurden die Verbindungen: *Benadryl, Chlor-Trimeton, Decapryn, Dramamin, Neo-Antergan, Neohetramin, Perazil, Pyribenzamin, Thenylen, Thephorin, Trimeton, Atropin, Codein, Cocain, Heroin, Demerol, Dilaudid, Dionin, Homatropin, Morphin, Methadon, Papaverin, Pilocarpin, Procain, Quinacrin, Scopolamin, Strychnin.* Von sämtlichen Verbindungen sind die R_f-Werte mit den 3 verschiedenen Lösungsmitteln, die Maxima und Minima der UV-Spektren in 0,5 n Salzsäure angegeben. Verbindung Nr. 4 zeigt nur nach Behandlung mit Bromcyan, Nr. 5, 6, 8, 9, 22, 25 zeigen vor und nach Behandlung mit Bromcyan Fluorescenz. Nr. 2—6, 8—11 und 23 reagieren mit Benzidin. Nr. 15, 17, 18, 20 und 24 sprechen auf Kieffers Reagens an. In allen Fällen, in denen Antihistamine im Urin nachgewiesen wurden, konnten diese auch im Blut in Spuren gefunden werden. Isoamylalkohol gibt annähernd die gleichen Ergebnisse wie n-Butylalkohol. Auf eine völlige Sättigung der Papiere durch das Sättigungsgemisch wird besonders hingewiesen. Aus Urin wurden 46—86% der verwendeten Antihistamine nach 24 Std wiedergefunden. K. Wagner

[1] J. Pharmacol. exp. Therapeut. **106**, 4 (1952).
[2] J. Lab. clin. Med. **44**, 292 (1954); vgl. diese Z. **148**, 155 (1955/56).
[3] Nature (London) **167**, 119 (1951); vgl. diese Z. **135**, 287 (1952).

4. Analyse von biologischem Material

Für die rasche und genaue manometrische Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von biologischem Material beschreibt R. J. Heckly[1] einen Spezialapparat (Photo in Original). Dieser besteht im wesentlichen aus einem Kühler, einem Manometer mit Ölfüllung, einem Behälter zur Aufnahme des in eine Ampulle eingeschmolzenen Analysenmaterials und einem auswechselbaren Expansionskolben. Wird der Apparat, dessen Gesamtvolumen (V) festgestellt werden muß, nach dem Füllen des Manometerrohres mit Öl von geringem Dampfdruck (Octoil S) evakuiert, so steigt beim Einbringen der Analysenprobe durch Zerbrechen der Ampulle infolge Verdampfung des in dieser enthaltenen Wassers der Manometerdruck proportional dieser Wassermenge, so daß sich deren Gewicht (W) nach folgender Formel berechnen läßt: $W = P\,(V + PM) \times \frac{273 \times 18 \times 10\,D_0}{T \times 22{,}4 \times 760 \times D_{Hg}}$. Darin bedeuten P = Öldruck in Zentimeter, M = Anteil des je Zentimeter Druck verdrängten Öles in Milliliter, T = absolute Temperatur, D_0 = Dampfdichte des Öles bei T, D_{Hg} = Dichte des Quecksilbers bei T° C. Das Original enthält die genaue Beschreibung der Untersuchungstechnik. K. Söllner

Über eine flammenphotometrische Natriumbestimmung in getrocknetem *Nabelschnurgewebe* berichtet H. H. Lausen[2]. 10—30 mg Gewebe werden in 1 ml konz. Salpetersäure und 0,2 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung über Nacht bei Zimmertemperatur gelöst. Danach wird mit dest. Wasser und 1,2 ml Propylalkohol auf 10 ml aufgefüllt. Um größere Konzentrationsunterschiede zu überbrücken, wird bei niedrigeren bzw. höheren Na-Gehalten auf ein Endvolumen von 5 bzw. 15 ml aufgefüllt, wobei entsprechend abgeänderte Reagensmengen angewendet werden. Gearbeitet wird mit einem Beckman DU-Spektralphotometer mit Flammenzusatzgerät 10300. Gemessen wird die Emission bei 589 mμ. Verf. findet, daß die gekrümmten Eichkurven gestreckt werden können, wenn die Wurzel der Konzentration gegen die Intensität aufgetragen wird. Die Eichproben werden aus einer 0,1 n Natriumchloridlösung hergestellt, wobei sie demselben Arbeitsgang wie die Proben unterworfen werden. F. Rosendahl

Die spektrographische Bestimmung von Rubidium in Pflanzen und in tierischen Geweben behandeln B. L. Glendening, D. P. Parrish und W. G. Schrenk[3]. Die Verff. trocknen das Analysenmaterial zunächst bei 150° C, veraschen dann trocken bei 550° C, nehmen die Asche mit Salzsäure auf und dampfen nach etwa 1 Std bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, die Lösung filtriert und hieraus eine Stammlösung für die Verdünnung zur spektrographischen Analyse hergestellt. Die Lösung wird im Brenner zum Beckman-Flammenphotometer angeregt. Als Spektrograph dient ein großer Littrow-Quarzspektrograph von Bausch & Lomb. Die quantitative Bestimmung des Rubidiums erfolgt mit Hilfe von synthetisierten Standardlösungen, denen als Bezugselement Lithium beigefügt wird. Als spektrochemischer Puffer dient Natrium. Von allen Salzen werden die Chloride verwendet. Die Verff. gehen dann auf die bekannten Wechselwirkungseffekte der verschiedenen Analysenbestandteile ein. Hohe Natriumgehalte wirken dadurch störend, daß die Na-Linien 7664,9 und 7699,0 Å bis zu den Rb-Linien 7800,2 und 7947,6 Å übergreifen, was sich durch Verengen des 65—90 μ weiten Spaltes zweifellos hätte vermeiden lassen. Statt dessen decken die Verff.

[1] Science (Lancaster, Pa.) **122**, 760—761 (1955). Univ. Berkeley, Calif. (USA).
[2] Scand. J. clin. Lab. Invest. **7**, 320—323 (1955). Univ. Kopenhagen (Dänemark).
[3] Analyt. Chemistry **27**, 1554—1556 (1955). State College, Manhattan, Kans. (USA).

die Na-Linien durch eine Maske von schwarzem Papier ab. Die mittlere Genauigkeit der Bestimmungen wird mit 1,11% und die Standard-Abweichung mit 0,031 angegeben. In einer Tabelle werden die Rb-Gehalte einer Reihe von biologischen Substanzen angegeben, die beträchtliche Unterschiede aufweisen. So enthalten Sojabohnen z. B. bis zu $225 \cdot 10^{-4}$% und Weißbrot weniger als $1 \cdot 10^{-4}$% Rubidium.
J. VAN CALKER

Bestimmung von Magnesium. S. DAVIS[1] gibt eine flammenphotometrische Bestimmungsmethode für *Magnesium in Plasma* an, wobei das Magnesium als Magnesiumoxychinolat vorher abgetrennt wird. Zur Probenvorbereitung werden abgemessene Plasmamengen mit Natriumoxalat zur Entfernung des Calciums und mit 10%iger Trichloressigsäurelösung zur Coagulierung von Eiweiß versetzt und zentrifugiert. Aus aliquoten Anteilen der Filtrate wird das Magnesium mit 8-Oxychinolin aus ammoniakalischer Lösung gefällt, mit Filterstäbchen abgesaugt, gewaschen und bei 130° C getrocknet. Standardproben mit zwischen 0,25 bis 2,5 Mol Mg/l liegenden Gehalten werden der gleichen Vorbehandlung unterworfen. Die getrockneten Niederschläge von Magnesiumoxychinolat werden in einer Mischung von Aceton-Eisessig (9:1) gelöst. Der Acetonzusatz dient zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit. Die Magnesiumintensität wird bei 285,2 mμ mit einem Beckman DU-Spektralphotometer bei 0,08 mm Spaltbreite gemessen. Als Heizgas dient ein Wasserstoff-Sauerstoffgemisch mit einem Wasserstoffdruck von $\sim$ 0,2 atü und einem Sauerstoffdruck von $\sim$ 1,4 atü. Ein Vergleich der flammenphotometrischen Methode mit der Titangelbmethode zeigt, daß die flammenphotometrisch gefundenen Werte im Gehalt etwas höher liegen (einige Prozente relativ vom Gehalt).
F. ROSENDAHL

Der Farbwechsel des Eriochromschwarz T von Blau nach Rot bei p_H 10,2 in Gegenwart von Magnesium wurde schon von J. K. R. GASSER[2] und von A. J. SMITH[3] zur *Bestimmung von Magnesium in Pflanzenmaterial bzw. Blutserum* verwendet. Auf Grund dieser Farbreaktion und unter Anwendung eines neuen Titrationsabsorptiometers führen G. HUNTER und F. D. STOTT[4] eine *Mikrobestimmung von Magnesium in Serum* durch. — *Arbeitsweise.* Gleiche Mengen eines Gemisches aus Pufferlösung und Eriochromschwarz T werden in zwei Küvetten pipettiert. Das Absorptiometer mit eingesetzten Küvetten wird auf den Nullpunkt eingestellt. In eine Küvette gibt man das zu untersuchende Serum. Ein Farbwechsel nach Rot ist zu beobachten, der Zeiger des Instrumentes zeigt einen Ausschlag. In die zweite Küvette gibt man solange eine Magnesiumlösung bekannten Gehaltes, bis der Zeiger wieder die Nullstellung eingenommen hat. Der Verbrauch an Maßlösung entspricht dem Magnesiumgehalt des Serums. Calcium und Protein stören die Bestimmung und müssen vorher entfernt werden. Das Calcium wird mit $C_2O_4^{--}$-Ionen gefällt. Dabei darf nur ein geringer Überschuß an Fällungsmittel verwendet werden, um komplexe Bindung von Eriochromschwarz T zu vermeiden. Das Protein wird aus dem calciumfreien Serum durch Erhitzen mit Säure gefällt, wie SMITH in einer früheren Mitteilung beschrieben hat.
K. MACHNER

[1] J. biol. Chemistry **216**, 643—651 (1955). Veterans Administr. Hosp., Indianapolis, Ind. (USA).
[2] Analyst **80**, 482 (1955); vgl. diese Z. **150**, 219 (1956).
[3] Biochemic J. **60**, 522 (1955).
[4] Biochemic. J. **62**, 29 P (1956). Stoke Mandeville Hospital, Aylesbury (England).